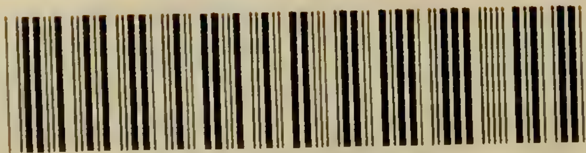


Royal Institution of Great Britain.

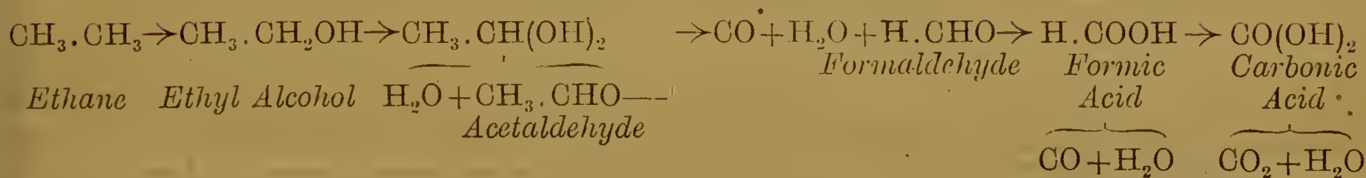
FRIDAY, FEBRUARY 28, 1908.

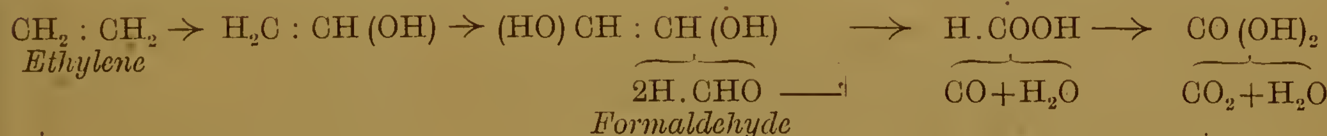
PROFESSOR WILLIAM ARTHUR BONE, D.Sc. Ph.D. F.R.S.

Explosive Combustion, with Special Reference to that of Hydrocarbons.

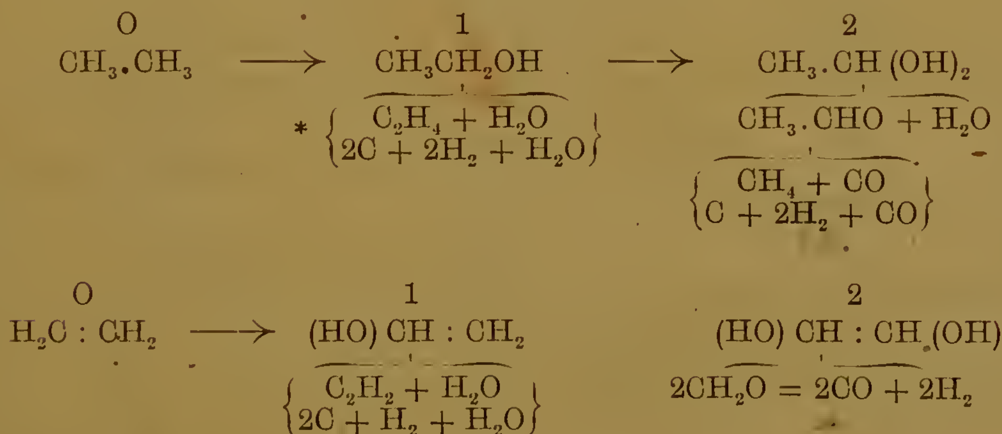
SCHEME OF COMBUSTION OF ETHANE AND ETHYLENE.

(*a*) SLOW COMBUSTION AT 300°–400° C.





(*b*) EXPLOSIVE COMBUSTION.



---

* Acetylene formed also the secondary decomposition of C_2H_4

TABLE I.—RESULTS OF EXPERIMENTS ON INFLAMMATION IN SEALED GLASS BULBS.

Original Mixture.		$C_2H_2 + O_2$			$C_2H_4 + O_2$			$C_2H_6 + O_2$		
	p_1	352 mm.			545 mm.			746 mm.		
	p_2	508 ,,			1053 ,,			1148 ,,		
	p_2/p_1	1·44			1·93			1·54		
% Composition of Gaseous Products.	CO_2	0·75			0·30			4·20		
	CO	67·10			50·00			33·55		
	$C_2H_2 + C_2H_4$	*nil*			*nil*			2·75		
	CH_4	1·55			1·70			10·85		
	H_2	30·60			48·00			48·60		
		C	H	O	C	H	O	C	H	O
Units in original mixture . . .		352	176	176	545	545	272	746	1119	376
Units in gaseous products . . .		352	171	175	547	541	267	621	854	241
Difference .		Practically *nil.*			Practically *nil.*			125	265	135

TABLE II.—EXPERIMENTS ON INFLAMMATION IN SEALED GLASS BULBS.

Original Mixture.		$C_2H_4 + H_2 + O_2$			$C_2H_2 + 2H_2 + O_2$		
	p_1	503 mm.			534 mm.		
	p_2	750 ,,			653 ,,		
	p_2/p_1	1·49			1·22		
% Composition of Gaseous Products.	CO_2	0·35			0·2		
	CO	39·60			39·8		
	$C_2H_2 + C_2H_4$	1·25			*nil*		
	CH_4	3·65			0·2		
	H_2	55·15			59·8		
		C	H	O	C	H	O
Original mixture . . .		341	505	168	267	400	133
Gaseous products . . .		346	478	151	262	394	131
Difference . . .		—	27	17	Negligible.		

TABLE III.—INFLAMMATION OF AN EQUIMOLECULAR MIXTURE OF ETHANE AND OXYGEN.

—		A. In Long Tube.			B. In Large Globe.		
p_1		701 mm.			685 mm.		
p_2		1018 ,,			1187 ,,		
p_2/p_1		1·45			1·73		
% Composition of Gaseous Products.	CO_2	4·20			3·40		
	CO	34·80			36·10		
	C_2H_2	5·00 } 7·65			} 0·15		
	C_2H_4	2·65 }					
	CH_4	8·85			7·25		
	H_2	44·50			53·05		
		C	H	O	C	H	O
Original mixture . . .		694	1041	354	678	1017	346
Gaseous products . . .		643	738	220	558	805	255
Difference . . .		51	303	134	120	212	91
% Difference . .		7·6	29	37·8	18	20	27·5

TABLE IV.—RESULTS OF EXPLOSION OF AN EQUIMOLECULAR MIXTURE OF ETHANE AND OXYGEN UNDER HIGH PRESSURES.

—		A. Detonation in Lead Coil.			B. Explosion in Steel Bomb.		
p_1		1180 mm.			25·2 atms.		
p_2		2240 ,,			51·7 ,,		
p_2/p_1		1·90			2·05		
% Composition of Gaseous Products.	CO_2	1·80			2·6		
	CO	39·10			37·2		
	C_2H_2	0·90 } 1·40			} *nil*		
	C_2H_4	0·50 }					
	CH_4	7·70			7·0		
	H_2	50·00			52·2		
		C	H	O	C	H	O
Original mixture . . .		1186	1779	587 mm.	25·35	38·0	12·55 atms.
Gaseous products . . .		1151	1507	488 ,,	24·50	34·6	11·05 ,,
Difference . . .		35	272	99 ,,	0·85	3·4	1·5
% Difference . .		3	15	17	3·4	9	12·0

Art Journal.

TRAITÉ

DE CHIMIE

MINÉRALE ET ORGANIQUE

7837-86. — Corbeil. Imprimerie Crété.

TRAITÉ
DE CHIMIE
MINÉRALE ET ORGANIQUE

COMPRENANT

LA CHIMIE PURE ET SES APPLICATIONS

PAR MM.

Ed. WILLM
Professeur
à la Faculté des sciences de Lille

M. HANRIOT
Professeur agrégé
à la Faculté de médecine de Paris

TOME III

CHIMIE ORGANIQUE

PARIS
G. MASSON, ÉDITEUR
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, boulevard Saint-Germain, en face de l'École de Médecine

1888

TRAITÉ
DE CHIMIE
MINÉRALE ET ORGANIQUE

CHIMIE ORGANIQUE

GÉNÉRALITÉS

1. — Les principes chimiques que l'on retire des êtres organisés ne renferment habituellement qu'un petit nombre d'éléments : le *carbone*, l'*hydrogène*, l'*oxygène*, auxquels vient quelquefois se joindre l'*azote*. Ces quelques corps peuvent, par leur union, produire une quantité innombrable de combinaisons, et les premiers chimistes qui s'occupèrent de cette étude furent frappés de ce fait, que l'on ne pouvait reproduire les substances tirées du règne organique en leur appliquant les procédés de synthèse en usage dans la chimie minérale. Ils y virent une différence profonde entre ces deux classes de composés, et établirent ainsi la division en *chimie minérale* et *chimie organique*, division qui s'est maintenue de nos jours.

En 1825, Wöhler réalisa la synthèse de l'urée en partant des corps simples ou de composés que l'on savait en dériver. Ce fut une révolution profonde, car elle faisait tomber la barrière entre la chimie minérale et la chimie organique. Depuis cette époque, les synthèses se sont accumulées, et aujourd'hui les procédés d'analyse et de synthèse marchent de pair dans la chimie minérale et dans la chimie organique; cependant, cette subdivision subsiste à juste titre, car la différence entre les deux classes de

composés est profonde. Si l'on remarque que tous ces composés renferment du carbone, on est en droit de supposer que c'est cet élément qui leur imprime leur allure spéciale, et d'appeler la chimie organique, la *chimie du carbone*.

2. — Quelles sont donc les propriétés du carbone qui donnent ainsi à ses composés des propriétés si distinctes?

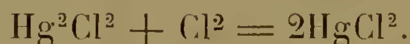
Le carbone est un élément tétratomique, car il forme avec l'hydrogène un hydrocarbure qui, pour un atome de carbone, en renferme 4 d'hydrogène. C'est le gaz des marais CH^4. Cette atomicité élevée, qui permet de faire entrer dans une même molécule un grand nombre de corps différents, contribue déjà à expliquer la grande variété des composés organiques; mais on connaît aussi d'autres éléments tétratomiques, tels que le *silicium*, le *plomb*, le *platine*, qui ne donnent cependant naissance qu'à un nombre de composés restreint. C'est que le carbone possède une autre propriété beaucoup plus importante au point de vue qui nous occupe; il peut s'unir à lui-même, et les atomes de carbone ainsi soudés ont une affinité beaucoup plus grande entre eux qu'avec les autres corps. Aussi ces groupements de deux ou plusieurs atomes de carbone sont-ils très stables et donnent-ils naissance à de nouvelles séries de composés de plus en plus riches en carbone. Nous allons chercher à préciser ces notions par quelques exemples.

3. — Le mercure, élément diatomique, s'unit avec deux atomes de chlore pour former le chlorure mercurique $HgCl^2$. De même deux atomes de mercure peuvent s'unir entre eux par une atomicité pour former le groupe Hg^2, également diatomique, ainsi que le montre le schéma



$$— Hg'' — Hg'' —$$

C'est ce groupement qui existe dans les composés mercureux, notamment dans le calomel Hg^2Cl^2. Or le calomel s'unit avec la plus grande facilité avec le chlore en reproduisant le chlorure mercurique



$$Hg^2Cl^2 + Cl^2 = 2HgCl^2.$$

Les sels mercureux se dédoublent même sous l'influence de la lumière en sel mercurique et mercure



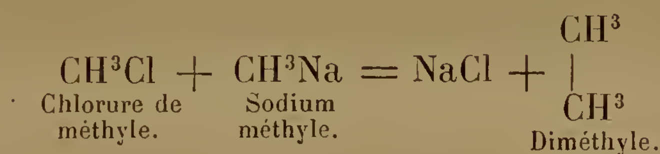
$$Hg^2Cl^2 = HgCl^2 + Hg.$$

Ces faits nous montrent combien est faible l'affinité du mercure

pour lui-même; aussi nous ne connaissons pas de composé renfermant plus de deux atomes de mercure.

4. — Prenons un exemple analogue dans la série du carbone. Le gaz des marais CH^4 peut échanger un atome d'hydrogène contre un de chlore, en donnant le chlorure de méthyle CH^3Cl. Cet atome de chlore peut à son tour être remplacé par double décomposition par un atome d'iode, par un oxhydryle OH, par un atome de sodium, etc. Tous ces composés se transforment facilement les uns dans les autres, parce que l'affinité du carbone pour l'hydrogène, le chlore, l'iode, l'oxhydryle, le sodium, est relativement faible.

Faisons réagir maintenant le chlorure ou l'iodure de méthyle sur le sodium méthyle ; le chlore va s'unir avec le sodium et les deux restes CH^3 vont se souder pour former du *diméthyle* C^2H^6 d'après l'équation :

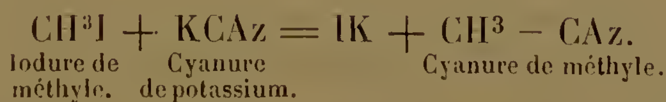


$$\underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{CH^3Cl} + \underset{\text{Sodium méthyle.}}{CH^3Na} = NaCl + \underset{\text{Diméthyle.}}{\begin{matrix}CH^3\\ |\\ CH^3\end{matrix}}$$

Or, si nous soumettons ce dernier à l'action des réactifs chimiques, nous pourrons lui enlever de l'hydrogène et le remplacer par des corps simples ou des radicaux composés, mais l'union entre les deux atomes de carbone persistera : nous obtiendrons avec le diméthyle une série de corps semblable à celle que donne le gaz des marais, mais renfermant tous deux atomes de carbone.

Nous pourrons de même en partant du diméthyle obtenir d'autres composés renfermant trois, quatre, cinq atomes de carbone, qui auront une stabilité comparable à celle du gaz des marais lui-même.

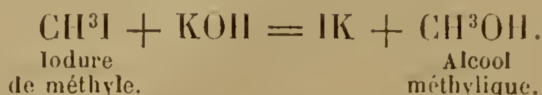
5. — Prenons un autre exemple : Gay-Lussac a mis en évidence la grande analogie qui existe entre le chlore et le cyanogène, montrant que les cyanures métalliques font la double décomposition comme les chlorures. Le chlorure de méthyle (ou l'iodure) pourra ainsi réagir sur le cyanure de potassium d'après l'équation :



$$\underset{\text{Iodure de méthyle.}}{CH^3I} + \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{KCAz} = IK + \underset{\text{Cyanure de méthyle.}}{CH^3 - CAz.}$$

D'après sa synthèse, le cyanure de méthyle est un éther com-

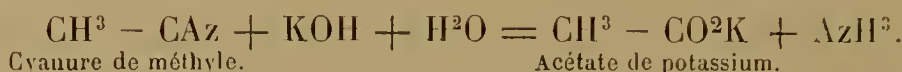
parable au chlorure ou à l'iodure de méthyle, mais son mode de décomposition sous l'influence de la potasse alcoolique est tout différent : l'iodure de méthyle se dédoublait en iodure de potassium et alcool méthylique :



$$CH^3I + KOH = IK + CH^3OH.$$

Iodure de méthyle. Alcool méthylique.

Dans le cyanure de méthyle au contraire, les deux atomes de carbone sont unis avec une grande énergie; la potasse ne peut les séparer et la décomposition se fera suivant un mode tout différent :



$$CH^3 - CAz + KOH + H^2O = CH^3 - CO^2K + AzH^3.$$

Cyanure de méthyle. Acétate de potassium.

L'acide acétique qui a pris naissance renferme deux atomes de carbone, comme le cyanure de méthyle lui-même.

6. — Ce qui constitue l'immense variété des composés du carbone, c'est cette propriété qu'il possède de s'accumuler dans une même molécule en formant des groupements stables, entraînant avec lui des atomes d'hydrogène, de chlore, d'oxygène, d'azote, qui s'y rattachent grâce à sa tétratomicité. Cette propriété, nul élément ne la possède au même degré, si ce n'est peut-être le *silicium*.

Le silicium est tétratomique comme le carbone, et comme lui il paraît susceptible de s'unir à lui-même en donnant naissance à des composés complexes; ainsi M. Friedel a obtenu de véritables composés organiques où le carbone est remplacé en partie ou en totalité par le silicium. Mais les moyens d'investigation nous manquent généralement pour les composés du silicium. Leur insolubilité dans les divers réactifs, leur fixité à température élevée, nous empêchent de les séparer et de déterminer leur poids moléculaire; aussi leur étude est-elle à peine ébauchée. Mais n'est-il pas bien remarquable de voir ces deux composés, dont les propriétés chimiques sont si voisines, former la base, l'un du règne minéral, l'autre du règne organique?

7. — Nous avons vu en chimie minérale que deux moyens nous permettent d'arriver à la connaissance exacte d'un composé : l'analyse et la synthèse. En chimie minérale, la synthèse est habituellement plus simple et plus précise que l'analyse. C'est à la synthèse que l'on a eu recours pour déterminer avec exactitude

les compositions de l'eau, du gaz sulfureux, de l'acide chlorhydrique, etc. En chimie organique, la synthèse ne peut guère être employée dans ce but à cause des réactions secondaires qui accompagnent toujours la principale, et surtout à cause du peu d'énergie des combinaisons.

L'analyse sert donc habituellement de guide dans l'étude d'un composé; mais, ici comme en chimie minérale, cette étude n'est complète que quand la synthèse est venue confirmer et étendre les résultats de l'analyse. C'est par cette dernière que nous commencerons, nous réservant, à propos de chaque corps, de mentionner quand il y aura lieu les procédés qui ont permis d'en réaliser la synthèse.

DE L'ANALYSE

8. — L'analyse peut être *immédiate* ou *élémentaire*.

L'analyse immédiate a pour but de séparer les unes des autres les différentes espèces chimiques qui constituent la matière à analyser, tandis que l'analyse élémentaire détermine la nature et les proportions des différents corps simples qui y sont contenus.

Chacune de celles-ci se divise donc à son tour en qualitative et quantitative.

ANALYSE IMMÉDIATE

9. — Le nombre et la nature des substances qui peuvent se trouver mélangées étant susceptibles de varier à l'infini, on conçoit qu'il ne soit pas possible de poser des règles immuables pour l'analyse immédiate; le problème n'est même pas toujours résoluble dans l'état actuel de la science.

On se borne habituellement à isoler les principes les plus abondants, ou à rechercher tel ou tel corps en particulier. Nous allons indiquer les procédés auxquels on a le plus souvent recours, le choix de chaque procédé dépendant de la sagacité de l'opérateur. Rappelons seulement que l'on doit toujours vérifier avec soin tous les réactifs que l'on emploie, pour ne pas risquer d'introduire avec ceux-ci des substances étrangères. D'autre

part, certains principes peuvent se détruire et disparaître pendant les opérations de l'analyse, soit par l'action des réactifs, soit par l'action de la chaleur, soit même par fermentation. L'analyse décèle alors non pas les corps existant réellement dans la substance proposée, mais leurs produits d'altération.

10. — Procédés physiques. — A première vue, certaines substances apparaissent comme des mélanges. C'est ainsi que, dans le miel, on distingue nettement de petits cristaux englobés dans une masse pâteuse. Une première séparation toute mécanique, quelquefois un triage à la pince, permettent souvent de diviser le corps primitif en plusieurs portions dont chacune sera séparément soumise à l'analyse. C'est ainsi que l'on doit toujours commencer par séparer les gaz, les liquides et les solides.

11. — On peut extraire les gaz dissous dans un liquide au moyen du vide ou de la chaleur. La pompe à mercure (voir t. I, p. 204), qui permet d'extraire la totalité des gaz sans introduire d'air, devra être préférée chaque fois qu'il s'agira d'une analyse quantitative. Les gaz sont recueillis sur le mercure et soumis à l'action des réactifs absorbants, dont les plus usités sont : l'eau, l'alcool, l'acide sulfurique, le chlore, le brome et le chlorure de cuivre ammoniacal. Tous les gaz organiques sont absorbés par ces divers réactifs, sauf le méthane (1); enfin l'analyse eudiométrique peut permettre de déterminer la composition exacte d'un gaz hydrocarboné. La recherche des gaz, souvent négligée dans les analyses organiques, offre quelquefois une importance considérable (sang, pétrole).

12. — Les parties solides peuvent être séparées des parties liquides par plusieurs procédés.

a. *Filtration*, soit simple, soit aidée d'une pression plus ou moins forte, soit enfin d'un véritable broyage. C'est ainsi que l'on exprime le suc des diverses plantes, l'huile contenue dans les graines. On est souvent forcé dans ce dernier cas d'élever la température; certains corps, solides à la température ordinaire, deviennent alors liquides et peuvent être ainsi séparés. Lorsque le liquide offre une viscosité qui ne lui permet que difficilement de traverser les filtres, on utilise le *filtre-presse* où le liquide est

(1) Il ne faut pas oublier qu'un liquide organique peut tenir en dissolution de l'oxygène, de l'acide carbonique ou tout autre gaz dont il est nécessaire de tenir compte dans une analyse complète.

comprimé à plusieurs atmosphères entre deux surfaces feutrées qui servent de filtre (fig. 1).

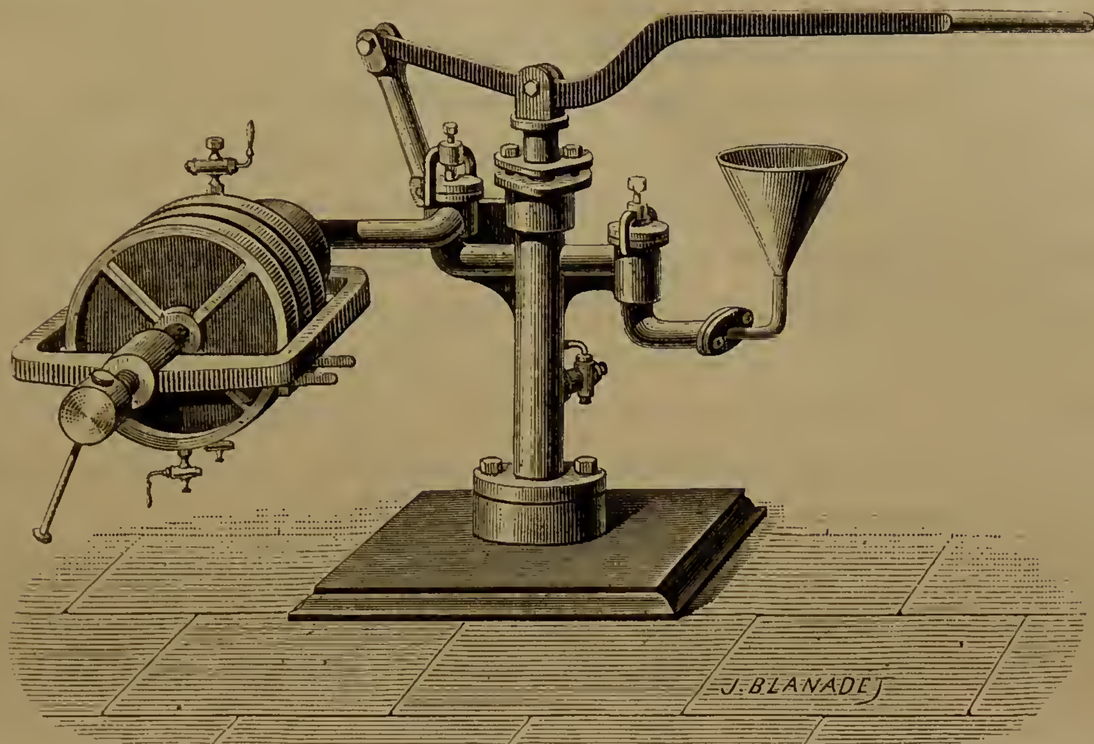


Fig. 1.

Lorsque l'on opère sur de petites quantités, il est souvent commode de filtrer en mettant le liquide sur un entonnoir dont la douille est fermée par un peu de coton de verre servant de filtre et qui communique avec un récipient où on peut faire le vide (fig. 2). Un autre dispositif qui permet de filtrer de plus grandes quantités de matière consiste à faire plonger dans le liquide un vase poreux fermé par un bouchon et communiquant avec un flacon où on fait le vide.



Fig. 2.

b. *Dissolution.* — L'emploi de dissolvants neutres permet souvent d'extraire une petite quantité de liquide disséminée dans une grande masse de solide que l'expression n'aurait pu séparer. C'est ainsi que le tourteau d'amandes cède à l'éther une quantité notable d'huile d'amandes. Mais ces procédés de séparation sont loin d'être absolus; une certaine quantité du liquide reste toujours mélangée au solide, de même que fréquemment les dissolvants employés ou le liquide lui-même se chargent d'une petite quantité du corps solide.

c. *Distillation*. — La distillation peut aussi être employée pour séparer les parties liquides des parties solides. Ainsi la térébenthine fournit une essence à la distillation, tandis que la résine, non volatile, reste dans l'appareil distillatoire.

13. — Nous sommes donc arrivés déjà à isoler dans notre matière primitive les corps liquides des corps solides; mais chacun d'eux peut encore être un mélange et doit être traité séparément.

On peut quelquefois séparer les liquides mélangés en les soumettant à la congélation. C'est ainsi qu'un mélange d'eau et d'alcool, fortement refroidi, donne des cristaux formés d'eau sensiblement pure. De même, un mélange de benzine et de toluène soumis à la congélation fournit des cristaux de benzine, tandis que le toluène se concentre dans le liquide.

On peut ici encore employer quelquefois la méthode des dissolvants, en choisissant un liquide tel que l'un des deux seulement y soit soluble ; il est au moins nécessaire qu'il y ait entre les deux corps une grande différence de solubilité. C'est ainsi qu'un mélange d'alcool et d'éther, épuisé par l'eau, lui cèdera l'alcool, tandis que la majeure partie de l'éther formera à la surface une couche insoluble que l'on pourra décanter avec un entonnoir à robinet.

14. — Mais le vrai procédé de séparation des liquides consiste dans la distillation fractionnée. Supposons que nous ayons un mélange à parties égales d'alcool méthylique et d'alcool amylique, bouillant le premier à 66°, le second à 126°. Si nous chauffons lentement le mélange, le liquide commencera à bouillir vers 65°, et les premières parties qui passeront seront sensiblement formées d'alcool méthylique pur. De même les dernières parties, qui bouillent vers 120°, renferment surtout de l'alcool amylique. Mais, entre ces deux portions, on obtient une partie intermédiaire qui est un mélange des deux alcools, et dont l'importance et la composition dépendent de la nature des deux liquides, de la différence de leurs points d'ébullition, de la rapidité avec laquelle on a conduit l'opération, etc. Cette partie intermédiaire, redistillée, fournit de nouveau une certaine quantité d'alcools purs.

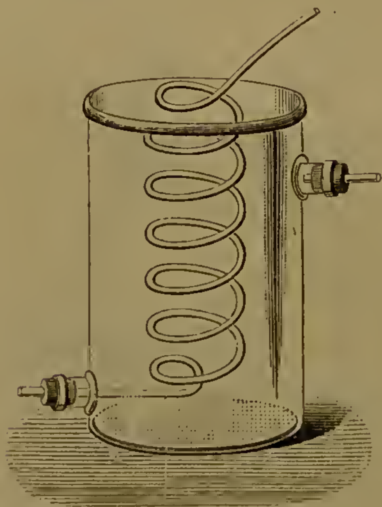


Fig. 3.

La distillation peut être effectuée dans un ballon quelconque muni d'un thermomètre plongeant dans la vapeur, et d'un tube de dégagement communiquant avec un appareil où la vapeur se condense. Celui-ci peut être simplement un ballon plongeant dans l'eau ou dans un mélange réfrigérant, ou bien un serpentin (fig. 3), ou encore un *réfrigérant de Liebig*, formé d'un tube de verre entouré d'un manchon où l'on fait circuler de l'eau froide (fig. 4).

Ce dispositif ne permettant d'effectuer qu'une séparation incomplète des liquides volatils, on l'a modifié de différentes façons,

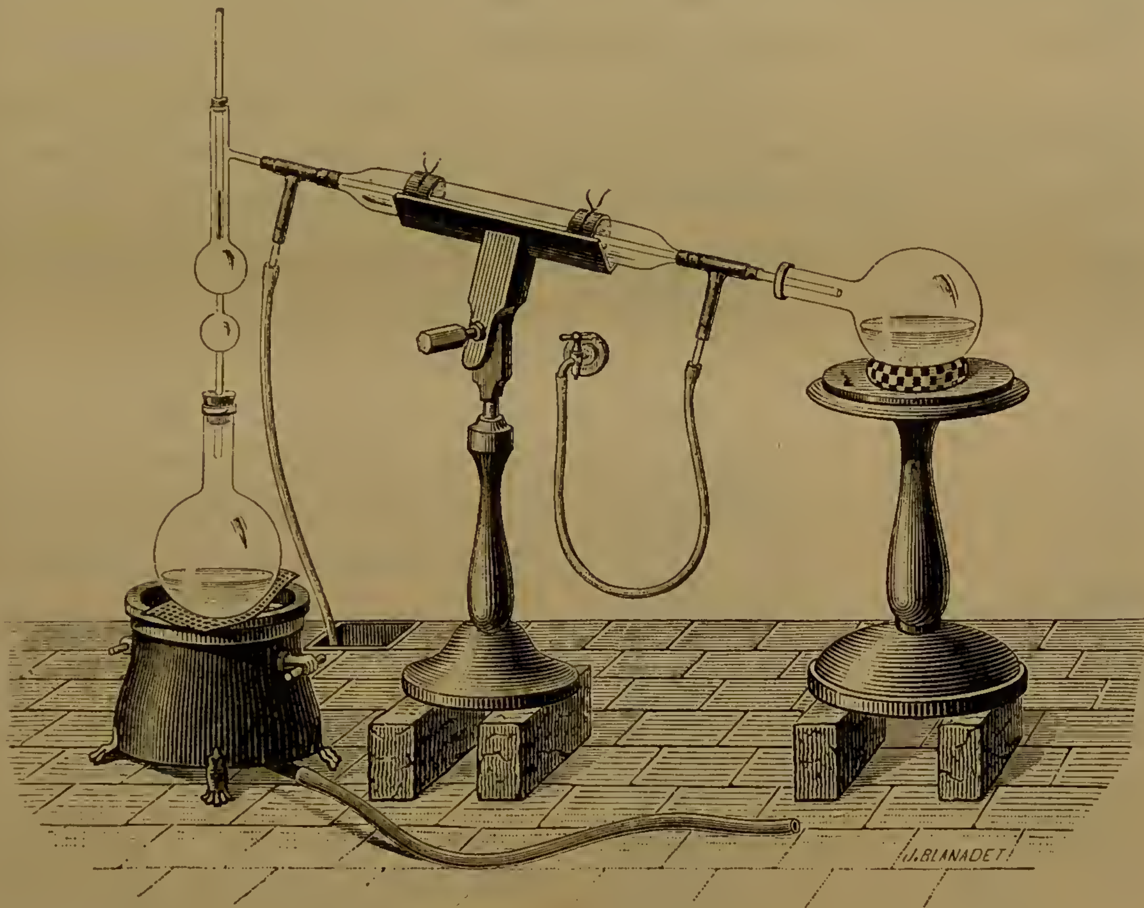


Fig. 4.

notamment en laissant les vapeurs se condenser partiellement avant d'arriver à l'appareil réfrigérant. Tel est le tube de Wurtz (fig. 4) qui permet d'éviter la surchauffe des vapeurs. L'industrie utilise dans ce but les appareils à colonne que nous décrirons plus loin à propos de l'industrie de l'alcool.

On arrive à une séparation presque complète en se servant d'appareils fondés sur ces deux principes : 1° Si l'on refroidit un mélange des vapeurs de deux liquides bouillant à des températures inégales, le corps le moins volatil se condensera le premier; c'est le principe de la *condensation;* 2° Si l'on fait passer un mélange

de vapeurs dans le liquide qui l'a produit ou dans un liquide analogue, une certaine quantité du corps le moins volatil se condensera, et sera remplacée par une quantité équivalente du corps le plus volatil ; tel est le principe du *barbotage*. En pratique, le barbotage semble avoir plus d'importance que la condensation.

Nous décrirons comme application des deux principes précédents le rectificateur Lebel-Henninger, si souvent employé dans les laboratoires. Il se compose d'un tube de verre portant un certain nombre de boules séparées par des étranglements. Ceux-ci sont eux-mêmes munis de plateaux en toile métallique destinés à gêner le reflux des liquides condensés, tout en permettant le libre passage des vapeurs. Ce reflux s'effectue par un tube latéral soudé à une hauteur telle qu'il reste toujours une petite couche de liquide à la surface de la toile de platine.



Fig. 5.

Cet appareil surmonte le ballon où se trouve le liquide à distiller, et est en communication par son tube latéral avec le réfrigérant. Quand on chauffe le liquide, les vapeurs s'élèvent, se condensent partiellement le long des parois et viennent former une couche liquide à la surface de la toile de platine au-dessus de laquelle elles sont maintenues par les vapeurs qui arrivent par la partie inférieure. Les vapeurs sont donc forcées de barboter à travers un certain nombre de couches liquides et se dépouillent chaque fois d'une partie de leur corps le moins volatil. Cet appareil permet souvent d'obtenir en une seule fois une séparation que l'on obtiendrait difficilement avec une dizaine de distillations ordinaires.

15. — La composition du mélange de vapeurs qui passent à la distillation dépend principalement du rapport des tensions de vapeur des liquides à la température de l'ébullition. On conçoit donc que cette composition doit varier avec la température de l'ébullition, c'est-à-dire avec la pression. Un exemple va nous montrer l'importance de ces faits.

Prenons un mélange d'alcool et d'éther à peu près en propor-

tions égales : l'alcool seul bout à 78°,5 et l'éther à 34°,7 sous la pression de 760^{mm}. Or un tel mélange commence à bouillir à 34°,7 sous la pression de 863^{mm}. La tension de la vapeur d'éther est alors 760^{mm}, celle de l'alcool 103^{mm}; le rapport entre ces deux tensions est 0,136. Il est clair que les premières portions qui passeront à la distillation renfermeront 13,6 °/₀ d'alcool. Si, au contraire, on fait bouillir le mélange sous une pression de 194^{mm}, l'ébullition commencera vers 0°, la tension de l'éther étant 182^{mm} et celle de l'alcool 12^{mm}. Le rapport entre les deux forces élastiques n'est donc plus que 0,068 et l'éther n'entraînera que 6,8 °/₀ d'alcool. Cette proportion serait encore plus faible 5,6 °/₀ si la distillation se faisait à — 10°.

La distillation sous pression réduite est encore utilisée toutes les fois qu'un corps se décompose avant d'arriver à l'ébullition sous la pression ordinaire. C'est ainsi que la glycérine, qui ne peut être rectifiée sans altération à la pression ordinaire, distille sans décomposition sous une pression de 0^{m},01 de mercure.

Pour fractionner sous pression réduite, on peut employer les appareils que nous avons décrits plus haut, avec quelques modifications nécessitées par les remarques suivantes :

1° La pression doit être maintenue uniforme pendant toute la durée de la distillation. On peut, pour cet usage, employer un régulateur de vide, mais on se contente habituellement d'interposer avant l'appareil distillatoire un grand flacon qui amortit les oscillations qui peuvent se produire à chaque coup de piston

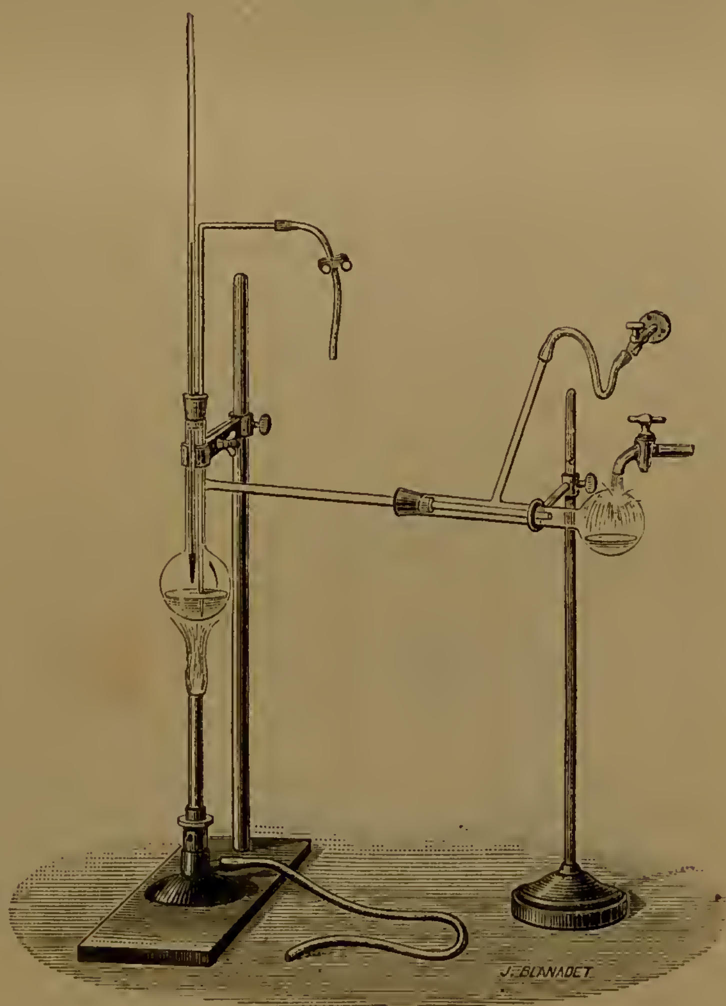


Fig. 6.

de la machine pneumatique. On préfère d'ordinaire à celle-ci la trompe à eau, qui fonctionne automatiquement aussi longtemps que l'on veut et donne peut-être un vide plus constant que la machine pneumatique. On ne peut cependant pas dépasser avec la trompe un vide de 1 à 2 centimètres de mercure; il faudra donc recourir à la machine pneumatique toutes les fois que cette pression serait encore trop considérable.

2° Le liquide, privé de gaz par la diminution de pression, soubresaute facilement; on peut y remédier en mettant des fils de platine dans le liquide, ou mieux en le faisant traverser par un courant de fines bulles d'air fournies par un tube capillaire comme le représente la figure 6.

3° Un des inconvénients de la distillation sous pression réduite est le temps que l'on perd chaque fois qu'il faut changer de récipient. On doit alors laisser rentrer l'air dans l'appareil, changer

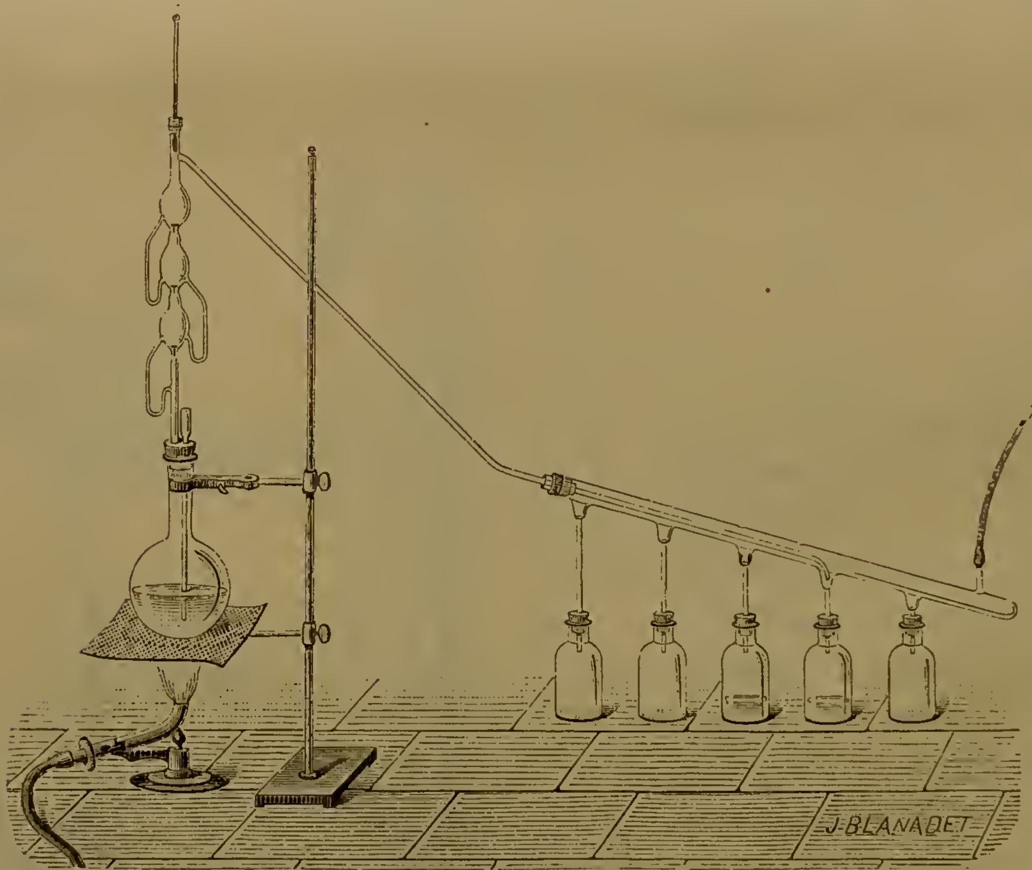


Fig. 7.

le récipient et faire le vide de nouveau. Souvent, pendant ce temps, le liquide à distiller, fortement chauffé, s'est altéré, et recommence à bouillir à une température un peu différente de celle à laquelle on s'était arrêté. Je signale ici un dispositif qui me sert

depuis plusieurs années et simplifie beaucoup l'opération (fig. 7). Le tube du réfrigérant communique avec un distributeur formé d'un cylindre de verre portant un certain nombre de tubulures munies chacune d'un flacon. Le vide étant fait dans l'appareil, la distillation commence, et le liquide se rend dans le premier récipient. Pour en changer, il suffit de pousser le distributeur de façon à amener le tube de verre successivement en face de chaque tubulure.

16. — La partie solide de notre mélange primitif doit elle-même être soumise à l'analyse élémentaire. Quelquefois les caractères de couleur, de cristallisation, de densité permettent d'opérer un triage mécanique, mais on ne peut guère compter sur de tels moyens.

La distillation, soit seule, soit dans un courant de vapeur d'eau, peut permettre d'effectuer une première séparation. C'est ainsi par exemple que l'on retire le camphre des branches qui le renferment.

La fusion peut également permettre dans certains cas d'effectuer des séparations. Ainsi, la graisse, chauffée, devient liquide, et se détache des parois des cellules qui la contenaient.

17. — Mais ces moyens ne peuvent être employés qu'exceptionnellement. C'est aux dissolvants que l'on a recours d'ordinaire pour isoler les principes immédiats contenus dans un mélange de corps solides. On fait agir sur lui les différents dissolvants neutres soit à froid, soit à chaud, en ayant bien soin d'épuiser chaque fois l'action du dissolvant. Les plus fréquemment employés sont : l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, le pétrole, l'alcool amylique, l'éther acétique, etc. (1). On peut employer indistinctement tous les liquides, pourvu qu'ils ne réagissent pas chimiquement sur la substance à analyser et que l'on puisse s'en procurer une quantité suffisante. Ce liquide doit encore être suffisamment volatil pour que l'on puisse en retirer la substance qui s'y est dissoute (2).

Mais il serait souvent nécessaire d'employer une grande quantité du dissolvant, ce qui entraîne des pertes et augmente les chances d'incendie avec certains d'entre eux, surtout lorsque l'on opère à

(1) On trouvera un bel exemple d'analyse immédiate au moyen des divers dissolvants, dans la méthode de Draggendorf pour la recherche des alcaloïdes. Voir t. IV.

(2) Cette dernière condition n'est même pas indispensable. Ainsi on extrait le parfum de certaines fleurs, de la façon suivante : Les pétales sont empilés dans des bacs, puis arrosés de glycérine qui dissout la matière odorante. La glycérine est alors épuisée par le chloroforme et lui cède le parfum. Ce procédé offre l'avantage de n'utiliser qu'une faible quantité de chloroforme.

chaud. Aussi est-il préférable de se servir de *digesteurs* qui permettent de réduire considérablement la quantité de dissolvant à employer (fig. 8). La substance à épuiser est placée dans une allonge qui surmonte un ballon où l'on met le dissolvant. Lorsqu'on le chauffe, les vapeurs s'élèvent, traversent le ballon et l'allonge, se condensent dans le réfrigérant C qui termine l'appareil, et retombent à l'état liquide sur la substance et de là dans le ballon. Le liquide se volatilise de nouveau, tandis que les parties dissoutes s'accumulent dans le ballon.

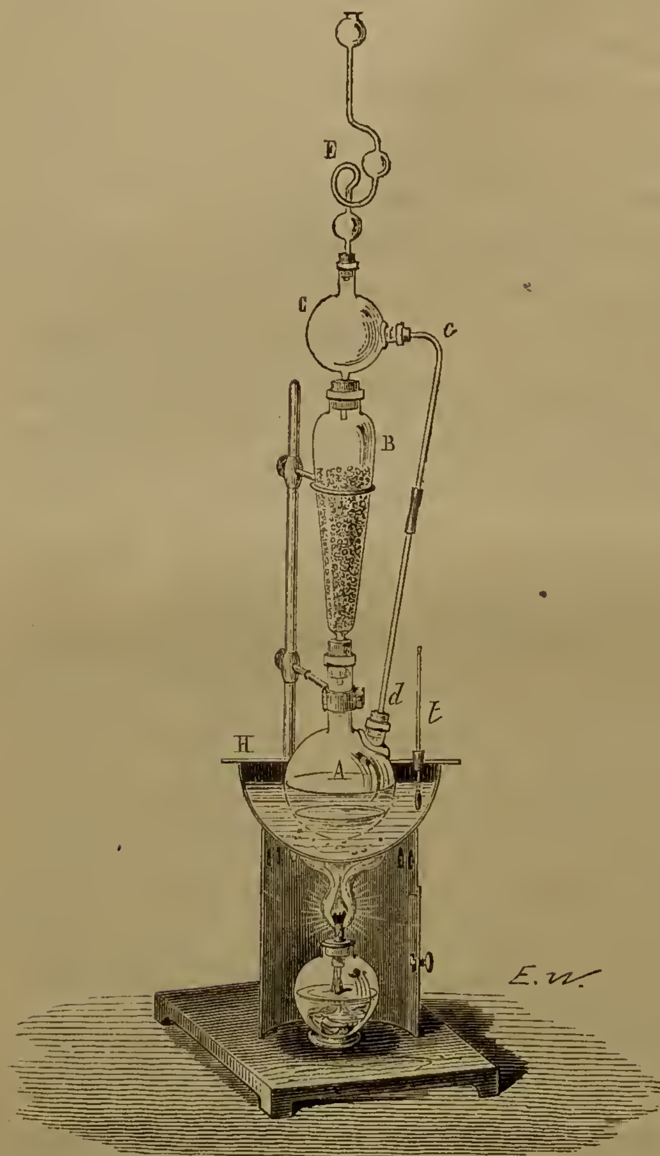


Fig. 8.

18. — Nous avons donc ainsi divisé notre substance primitive en parties solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, etc. Mais chacune de ces portions doit être à son tour soumise à une nouvelle investigation. On peut alors traiter chacune d'elles par un autre dissolvant, ou bien chercher à les faire cristalliser. C'est ainsi que la quinine brute, extraite par l'alcool, se séparera en deux parties si nous la traitons par l'éther qui dissout la quinine et laisse la cinchonine.

Mais la cristallisation constitue habituellement un moyen bien plus sûr pour séparer les corps. Je renvoie à ce qui a été dit t. I, § 14, sur ce sujet.

Parmi les substances qui ne cristallisent pas se trouve le groupe des colloïdes, auxquels on peut appliquer un nouveau procédé de séparation, la *dialyse*. Parmi les substances en dissolution dans l'eau, les unes, telles que le sucre, l'acide oxalique, traversent

facilement les membranes animales ou végétales humectées, tandis que d'autres, telles que l'albumine, ne peuvent les traverser dans les mêmes conditions. Ainsi, pour séparer l'albumine du sucre qui peut s'y trouver mélangé, on placera la solution dans un dialyseur en mettant extérieurement de l'eau pure. Au bout de quelques heures une portion du sucre a traversé la membrane de façon que l'eau extérieure soit aussi riche en sucre que le liquide intérieur, tandis que l'albumine s'est concentrée tout entière dans le liquide intérieur. On peut donc, en renouvelant à plusieurs reprises l'eau du vase extérieur, arriver à séparer ainsi entièrement le sucre et l'albumine. Ce procédé est long et d'un usage assez restreint, mais il est précieux parce qu'il s'applique à des substances qui ne cristallisent pas et à qui les autres procédés ne

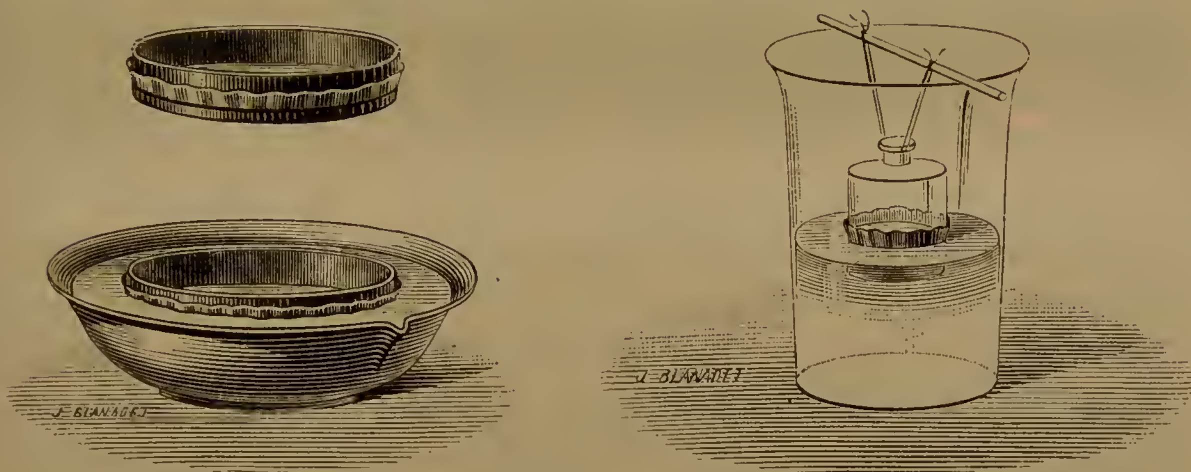


Fig. 9.

sont pas applicables. Quant à la forme des dialyseurs, elle est susceptible de varier (fig. 9). On peut employer un vase dont le fond est formé d'un papier parchemin ou d'une membrane animale; mais il est préférable d'employer comme dialyseur un sac en papier parchemin maintenu dans une garniture métallique et plongeant dans un vase traversé par un courant d'eau. La surface est alors beaucoup plus grande.

19. Procédés chimiques. — Lorsque les moyens qui précèdent ne sont pas suffisants pour séparer les principes contenus dans un mélange, on a recours aux procédés chimiques. Ils consistent à engager l'une des substances dans une combinaison d'où on pourra la retirer plus tard, ou quelquefois à en détruire une autre qui gênait la séparation. Les procédés étant susceptibles de varier à l'infini, nous nous contenterons de rapporter ici

quelques exemples indiquant les méthodes les plus habituelles.

Supposons que nous cherchions à séparer l'acide acétique, l'acétone et l'alcool méthylique contenus dans les produits bruts de la distillation du bois. La distillation fractionnée ne serait guère capable de résoudre un tel mélange; mais en traitant le liquide brut par la chaux, l'acide acétique formera un sel fixe facile à séparer des deux autres substances par distillation. Celles-ci à leur tour seront isolées, soit en engageant l'acétone dans une combinaison solide avec le bisulfite de sodium qui ne s'unit pas à l'alcool méthylique, soit au contraire en transformant ce dernier en oxalate de méthyle, corps solide, facile à séparer de l'acétone.

20. — S'agit-il de rechercher les bases contenues dans une plante? Sachant que les alcaloïdes organiques sont généralement solubles dans l'alcool, et insolubles dans l'eau, tandis que leurs sels acides sont solubles dans l'eau, nous ferons bouillir la plante avec de l'acide sulfurique étendu, de façon à transformer les alcaloïdes en sulfates solubles. La liqueur filtrée sera précipitée par la chaux et le précipité, formé par un mélange de sulfate de chaux et d'alcaloïde, cédera ce dernier si on l'épuise par l'alcool.

Un dernier exemple. Les dextrines du commerce sont des mélanges de glucoses et de diverses dextrines, corps tous incristallisables ou difficilement cristallisables et impossibles à isoler les uns des autres.

Soumettons le mélange à la fermentation en présence d'un peu de levure de bière; le glucose seul sera attaqué et disparaîtra du mélange en se transformant en acide carbonique et alcool. Les dextrines, ainsi purifiées, étant chauffées avec du tartrate de cuivre et de potasse, l'une d'elles facilement oxydable, se détruit aisément, tandis que l'autre reste seule dans la liqueur et peut en être précipitée par l'alcool (1).

21. — Un procédé qui rend encore souvent les plus grands services est la précipitation fractionnée. Si une liqueur renferme par exemple un mélange de deux acides formant tous deux des sels de plomb insolubles, et que l'on y ajoute par petites quantités de l'acétate de plomb, les premiers précipités seront formés principalement de l'un des deux sels de plomb, tandis que les der-

(1) C'est un procédé analogue qui permet de séparer l'acide tartrique gauche de l'acide tartrique droit, ce dernier étant attaqué le premier par le *Penicilium glaucum*.

niers renfermeront une plus grande quantité du second corps.

On conçoit qu'en répétant un nombre de fois suffisant cette opération, on puisse arriver à une séparation complète des deux acides.

On voit, par les quelques exemples que nous avons choisis, combien peuvent être variés les procédés de l'analyse immédiate; nous allons indiquer maintenant à quels caractères on peut reconnaître que l'on a affaire à une espèce chimique proprement dite et que, par conséquent, on ne doit pas pousser plus loin les tentatives de séparation.

22. Caractères de l'espèce chimique. — Il est de la plus grande importance, avant de procéder à l'analyse élémentaire d'une substance, de s'assurer que c'est bien un composé défini. M. Chevreul a autrefois indiqué les principaux caractères que l'on peut invoquer pour reconnaître la pureté d'un corps.

Tous les caractères physiques peuvent être invoqués; la densité, le pouvoir rotatoire, fourniront des renseignements précieux dans certains cas.

Quand une substance présente des cristaux bien définis qui ne varient plus après plusieurs cristallisations successives, on a chance d'avoir un composé unique. Ce caractère peut cependant tromper si l'on a affaire à un mélange de substances isomorphes, sans compter que les cristaux renferment toujours une certaine quantité des eaux mères qui les ont laissé déposer.

Le point de fusion, lorsqu'il est bien constant, fournit une preuve presque absolue de la pureté de la substance, surtout lorsqu'on l'associe avec la précipitation ou la cristallisation fractionnées. Ainsi, on peut considérer comme sensiblement pur un corps dont les premiers cristaux déposés ont le même point de fusion que les derniers.

Malheureusement, ce caractère manque souvent. Certaines substances se décomposent avant de fondre; d'autres se volatilisent ou passent par l'état pâteux.

23. — Lorsque l'on a à sa disposition une grande quantité de matière, le procédé le plus commode pour déterminer le point de fusion consiste à faire fondre lentement la substance dans une capsule, en y plongeant le réservoir d'un thermomètre sensible. Ce thermomètre prend une température invariable pendant la durée de la fusion (si le corps est pur), et c'est cette température que l'on note.

On n'emploie que rarement cette méthode, qui exige de grandes quantités de matière et ne donne pas de résultats bien précis. On opère plutôt ainsi qu'il suit : On introduit dans un tube de verre très fin (1^{mm}) et très mince, une parcelle de la substance en ayant soin qu'elle s'arrête environ à $0^{m},01$ de l'extrémité fermée. Ce tube est réuni à un thermomètre de façon que la substance soit à la hauteur du réservoir, puis le tout est chauffé très lentement dans un verre de Bohême contenant soit de l'eau, soit de la paraffine, soit de l'acide sulfurique, suivant le point de fusion de la substance. On note alors la température indiquée par le thermomètre au moment de la fusion et de la solidification de la substance. Généralement ces deux températures sont voisines et alors on prend la moyenne des deux. Il est cependant des substances qui restent facilement en surfusion, surtout dans des tubes capillaires. On doit alors noter séparément ces deux températures après avoir recommencé l'expérience plusieurs fois.

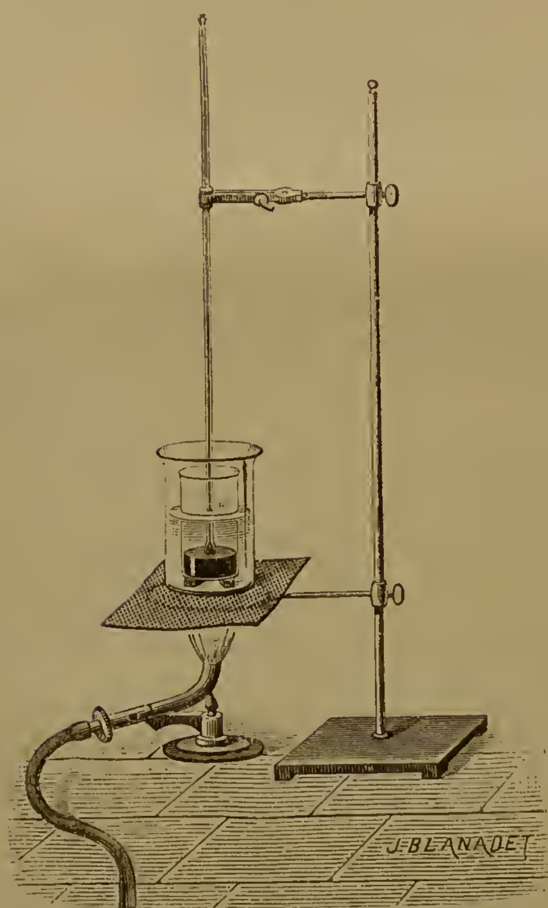


Fig. 10.

Un autre dispositif plus commode et aussi exact consiste à placer la substance sur du mercure disposé dans un verre de Bohême où plonge le thermomètre (fig. 10). On chauffe le tout au bain-marie ou au bain de paraffine. L'aspect brillant de la surface de mercure permet de reconnaître avec précision le moment où la substance commence à fondre, et l'on évite plus facilement la surfusion que dans le procédé précédent.

Pour s'assurer si deux échantillons possèdent exactement le même point de fusion, on les place dans deux tubes semblables le long du même thermomètre, ou côte à côte à la surface d'un même bain de mercure. On observe souvent avant la fusion des particularités (état pâteux, coloration, perte d'eau), qui doivent

se répéter pour tous les deux. Enfin il ne faut pas oublier qu'il suffit souvent d'une trace d'impuretés pour abaisser considérablement le point de fusion d'une substance ; c'est donc un caractère très sensible.

24. — Lorsque le corps proposé peut être réduit en vapeur sans décomposition, la température d'ébullition fournit encore des renseignements très précieux sur sa pureté. Cette température dépendant de la pression, on doit s'assurer que celle-ci ne varie pas pendant la durée de l'expérience. Si l'on a affaire à un corps pur, les première et dernière portions doivent passer exactement à la même température ; mais certains mélanges, tels que celui d'alcools éthylique, propylique et butylique signalé autrefois par Isidore Pierre, passent à des températures invariables. Cette constance du point d'ébullition est un caractère absolu de pureté si elle se maintient lorsque l'on distille le corps sous différentes pressions (voir § 15).



Fig. 11.

Pour déterminer le point d'ébullition d'un corps, on le place dans un ballon tubulé, tel que le montre la figure, et on place un thermomètre *dans la vapeur*, à 1 ou 2 centimètres de la surface du liquide. On fait alors bouillir doucement le liquide, et le thermomètre s'arrête à une température constante que l'on note. Si le liquide éprouvait des soubresauts qui pourraient fausser les résultats, on mettrait dans le liquide des fils de platine, ou on le ferait traverser par un courant d'air ainsi qu'il a été dit plus haut.

Le point d'ébullition d'un corps est une donnée moins sensible que le point de fusion ; une petite quantité de matière étrangère ne l'influence souvent que d'une façon insignifiante.

25. — Quand les moyens précédemment décrits ne sont pas applicables ou ne sont pas suffisants, on a recours à l'analyse

élémentaire, que l'on fait porter sur les première et dernière portions déposées soit pendant l'évaporation d'une solution, soit pendant une précipitation fractionnée. La constance des nombres ainsi obtenus, indique que la purification a été poussée suffisamment loin.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

L'analyse organique élémentaire a pour but de déterminer la nature et la proportion relative des différents corps simples qui entrent dans la composition d'une substance donnée.

Elle peut être qualitative ou quantitative.

ANALYSE QUALITATIVE

26. Recherche du carbone. — On doit d'abord s'assurer de la présence du carbone, puisque ce n'est que dans ce cas que l'on a une substance organique. On se contente quelquefois de chauffer la substance sur une lame de platine et de voir si elle brûle ou si elle laisse un dépôt charbonneux. Ce caractère est souvent insuffisant : les substances volatiles, certains sels tels que les oxalates et les acétates, ne laissent pas de résidu charbonneux ; les chlorures de carbone brûlent très difficilement, tandis que certaines matières minérales sont facilement inflammables.

Le seul caractère précis consiste à introduire la substance avec un peu d'oxyde de cuivre dans un tube à essai et à chauffer. Le gaz qui se dégage est dirigé dans l'eau de baryte. La formation d'un précipité de carbonate de baryum sera un indice absolu de la présence du carbone dans la substance proposée (1).

27. — Lorsque l'on s'est assuré que la substance est organique, on doit rechercher si elle renferme un résidu fixe. Pour cela, on en calcine une petite quantité dans une nacelle de platine, et on détermine la composition du résidu, s'il y en a un, d'après les règles de l'analyse minérale. Cette calcination doit être prolongée suffisamment longtemps ; certaines substances, les corps azotés

(1) Il est à remarquer que les carbonates, ainsi traités, donneraient également un dégagement d'acide carbonique : mais ils sont faciles à reconnaître, du reste ces composés rentrent dans la définition que nous avons donnée de la chimie organique, § 1.

principalement, donnent quand on les chauffe un charbon très difficile à incinérer complètement.

28. — L'azote est un des éléments fréquents des matières organiques naturelles ou artificielles. On peut habituellement le déceler en chauffant la substance dans un petit tube en verre vert, avec un excès de chaux sodée.

L'azote est éliminé à l'état d'ammoniaque dont on peut constater la présence au moyen d'un papier de tournesol, ou de l'odorat, qui est encore plus sensible.

Mais ce procédé de recherche de l'azote est quelquefois insuffisant : ainsi les composés nitrés ne dégagent pas d'ammoniaque dans ces conditions. La substance est alors introduite au fond d'un tube à essai et chauffée avec un petit fragment de potassium. Il se produit une déflagration, et l'azote passe à l'état de cyanure de potassium. Le contenu du tube, repris par quelques gouttes d'eau, est filtré, neutralisé, puis évaporé avec une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque. Le chlorure ferrique très étendu donne avec le résidu une belle coloration rouge de sulfocyanure ferrique, s'il existait de l'azote dans la matière soumise à l'essai.

29. — On peut déceler le chlore, le brome et l'iode dans une matière organique en la faisant bouillir avec un grand excès d'acide nitrique fumant exempt de chlore (1) et contenant du nitrate d'argent.

Ces éléments passent à l'état de chlorure, bromure, iodure d'argent que l'on caractérise d'après les méthodes ordinaires.

Un procédé plus expéditif, mais moins précis, consiste à fondre un peu d'oxyde de cuivre à l'extrémité d'un fil de platine, à placer sur ce globule une parcelle de la substance, et à chauffer dans la flamme d'un bec Bunsen. Une coloration vert bleuâtre de la flamme y décèle la présence de ces éléments (2).

Le soufre et le phosphore se recherchent en chauffant la substance avec de l'acide nitrique pur fumant, aussi longtemps qu'il se dégage des vapeurs nitreuses. Ils sont alors transformés en

(1) On prépare cet acide qui sert également au dosage du chlore (voir § 44) en additionnant l'acide nitrique de $\frac{1}{50}$ de son poids de nitrate d'argent solide. Quand celui-ci est dissous, on laisse reposer plusieurs jours et on décante.

(2) La perle d'oxyde de cuivre peut servir fort longtemps à condition d'avoir soin, après chaque essai, de la laisser dans la flamme jusqu'à ce qu'elle ne lui communique plus de coloration verte.

acides sulfurique et phosphorique que l'on caractérise au moyen de leurs réactions habituelles.

On voit que nous ne nous sommes pas occupés dans ce qui précède de la recherche qualitative de l'hydrogène ni de l'oxygène. Cela tient à ce que la présence de ces composés ne modifie en rien la marche de l'analyse quantitative dont nous allons maintenant nous occuper.

ANALYSE QUANTITATIVE

30. — L'analyse quantitative des substances organiques a été créée en 1810 par Gay-Lussac et Thénard. Voici comment ces savants opéraient. Un poids connu de la substance était intimement mélangé avec un excès de chlorate de potassium, et de ce mélange ils formaient des boulettes aussi homogènes que possible. Leur appareil se composait d'un tube en fer fermé à une extrémité et terminé à l'autre par un entonnoir à robinet dont la clef était incomplètement perforée de façon à pouvoir introduire les boulettes sans introduire d'air ; le tube portait une tubulure permettant de recueillir sur la cuve à mercure les gaz qui se dégageaient. Après avoir chauffé le tube, ils y introduisaient quelques boulettes ; il y avait décomposition et l'air était remplacé par un mélange d'oxygène et d'acide carbonique qui restait sensiblement le même pendant toute l'expérience. Ils faisaient alors tomber une quantité déterminée de boulettes contenant par conséquent un poids connu de la matière à analyser, et recueillaient les gaz formés par la combustion. Ils y dosaient l'acide carbonique au moyen de la potasse et en déduisaient le poids du carbone contenu dans la matière primitive

Gay-Lussac modifia peu après son procédé, en substituant au chlorate de potassium, l'oxyde noir de cuivre qui donne des réactions moins violentes et ne perd sensiblement pas d'oxygène sous l'action de la chaleur. Un dispositif spécial permettait en outre de recueillir l'eau formée pendant la combustion et d'en déduire la quantité d'hydrogène contenue dans le corps analysé.

La méthode a été ensuite modifiée par Liebig, qui a substitué le dosage en poids à la détermination en volume de l'acide carbonique, ce qui simplifie singulièrement l'opération.

Nous allons décrire avec quelques détails la marche d'une ana-

lyse organique, et nous commencerons par le cas le plus simple. celui où la matière ne renferme que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

31. Dessiccation de la matière. — La substance doit d'abord être séchée avec soin. Si elle est solide, on la pulvérise finement avant de l'introduire dans l'exsiccateur. Certaines substances perdent de l'eau avec une extrême facilité; on doit alors les abandonner sur une plaque poreuse ou sur des doubles de papier filtré qui absorbent l'eau interposée. Ce mode de dessiccation est imparfait, on lui préfère habituellement la dessiccation dans l'air ou le vide sec; pour cela on introduit la substance sous une cloche où se trouve un vase renfermant de l'acide sulfurique ou toute autre matière hygrométrique (1). La dessiccation est plus sûre et plus rapide si on fait le vide sous la cloche.

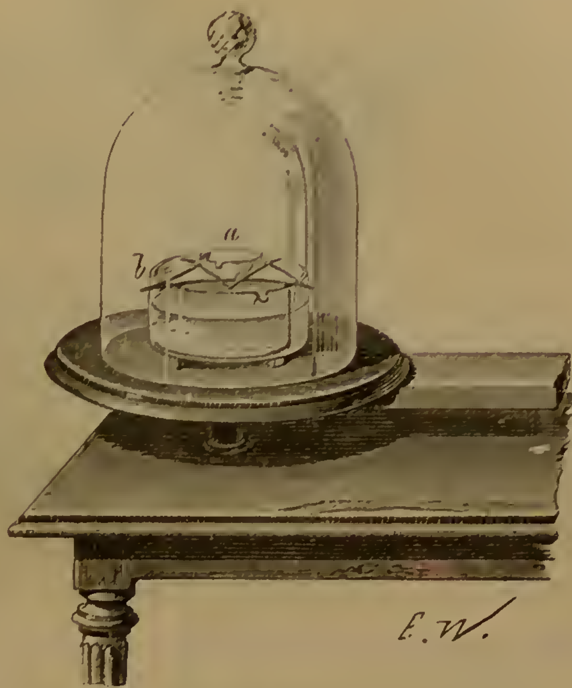


Fig. 12.

Certains corps ne perdent complètement leur humidité, et surtout leur eau de cristallisation qu'à une température plus élevée. On les place alors dans une étuve à double paroi que l'on chauffe soit au moyen de vapeur d'eau, soit au moyen d'huile chaude suivant la température à atteindre. On doit généralement proscrire les étuves à courant d'air chaud dont rien ne règle la température.

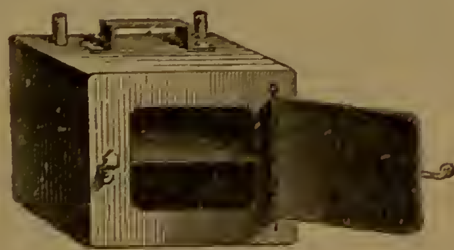
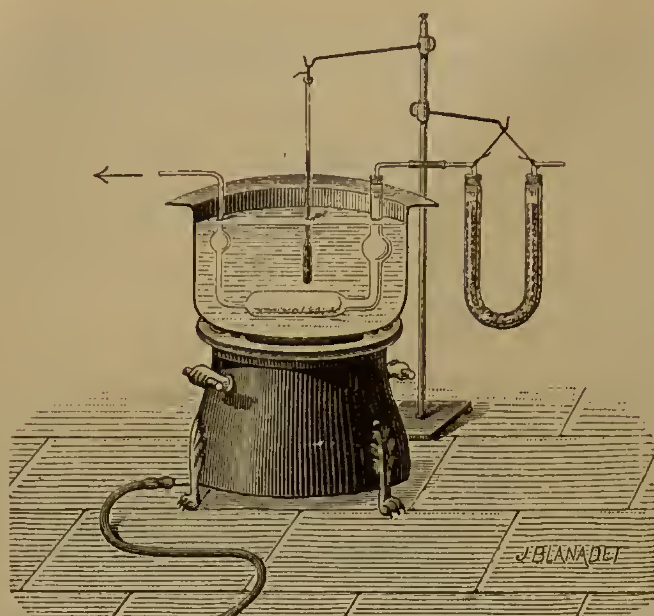


Fig. 13.

Gay-Lussac a indiqué un bon dispositif pour sécher les subs-

(1) L'acide sulfurique conviendrait encore bien pour absorber les vapeurs d'alcool si la substance s'était déposée de ce dissolvant; au contraire, la benzine, le chloroforme, le pétrole ne sont pas absorbés par l'acide sulfurique. Il faut dans ce cas disposer dans la cloche un morceau de paraffine qui absorbe les vapeurs de ces divers corps.

tances qui s'altèrent à l'air. On les introduit dans un tube en U portant une ampoule à sa partie inférieure et que traverse un courant d'acide carbonique ou d'azote secs. Le tube en U est alors chauffé au bain d'huile à la température voulue.


Fig. 14.

Pour s'assurer que la dessiccation est complète, on pèse la substance, on la remet dans les mêmes conditions, à l'étuve ou à l'exsiccateur, pendant une à deux heures, et on s'assure que le poids n'a pas varié.

32. Disposition de l'analyse. — Pendant que la substance se dessèche, on prépare les différents appareils qui vont servir à l'analyse. Ce sont :

1° Un tube en verre de Bohême dans lequel se fait la combustion. Il doit avoir environ 1 centimètre et demi de diamètre intérieur et 1 mètre de long. Une de ses extrémités, celle qui communique les tubes absorbants, est fermée par un bon bouchon de caoutchouc; l'autre est tantôt étirée comme le montre la figure 15, tantôt fermée également par un bouchon (fig. 19), lorsque l'on veut introduire la substance dans une nacelle.



Fig. 15.

Le tube de verre est d'abord nettoyé avec un tampon de papier fixé à une tige de cuivre, puis finalement rincé un certain nombre de fois avec de l'oxyde de cuivre chaud. Si la substance est d'une combustion difficile, on peut remplacer le tube de verre par un tube en fer.

2° Un creuset plein d'oxyde de cuivre. Il ne doit être ni trop gros, parce qu'il ne réagit pas suffisamment, ni trop fin, parce qu'alors il est trop difficile à sécher. On en obtient un très con-

venable pour cet usage, en calcinant au moufle de la tournure de cuivre, la froissant pour faire tomber les battitures d'oxyde, et tamisant pour séparer les parties trop fines. Avant de se servir de cet oxyde, on doit le chauffer au rouge et le laisser refroidir dans un matras fermé. On peut l'employer encore tiède, lorsque la substance n'est pas volatile.



Fig. 16.

3° La grille où se fait la combustion peut chauffer au charbon de bois ou au gaz. Ces dernières, infiniment plus commodes, sont presque exclusivement employées. Le tube, entouré de clinquant, repose sur une gouttière en cuivre ou en porcelaine, et est chauffé à sa partie inférieure par des becs de gaz aplatis que l'on peut allumer séparément. Des briques en terre réfractaire sont placées en dessous et en dessus du tube pour permettre d'obtenir une température plus élevée, qui doit atteindre au moins le rouge, et est limitée par le ramollissement du verre.

4° Le gazomètre à oxygène est indispensable, soit que l'on opère tout le temps dans un courant d'oxygène, soit que l'on ne l'utilise qu'à la fin de l'opération. L'oxygène doit être exempt d'acide carbonique et de vapeur d'eau. Pour le purifier, on lui fait traverser, après sa sortie du gazomètre, une série de tubes absorbants renfermant, les premiers de la potasse, les derniers de la ponce sulfurique ou de l'anhydride phosphorique. Il est utile de faire barboter à la sortie le gaz dans un flacon renfermant de l'acide sulfurique liquide, ce qui permet de se rendre compte de la vitesse du courant gazeux. Ce flacon est relié au tube à combustion par un tube en caoutchouc aussi court que possible, le caoutchouc cédant toujours un peu d'humidité à l'oxygène sec.

5° Les tubes destinés à absorber les produits de la combustion sont généralement au nombre de trois. Le premier, qui doit retenir l'eau, est un tube en U dont la première branche contient du chlorure de calcium sec (1), le second de la ponce sulfu-

(1) Le chlorure de calcium du commerce est souvent alcalin et pourrait retenir un peu de l'acide carbonique de la combustion. On doit, pour cet usage le préparer de la façon suivante. On dissout dans l'eau le chlorure de calcium cristallisé, on acidule légèrement par l'acide chlorhydrique, et on évapore à sec dans une capsule de platine.

rique (1). Le chlorure de calcium et la ponce sulfurique ne doi-

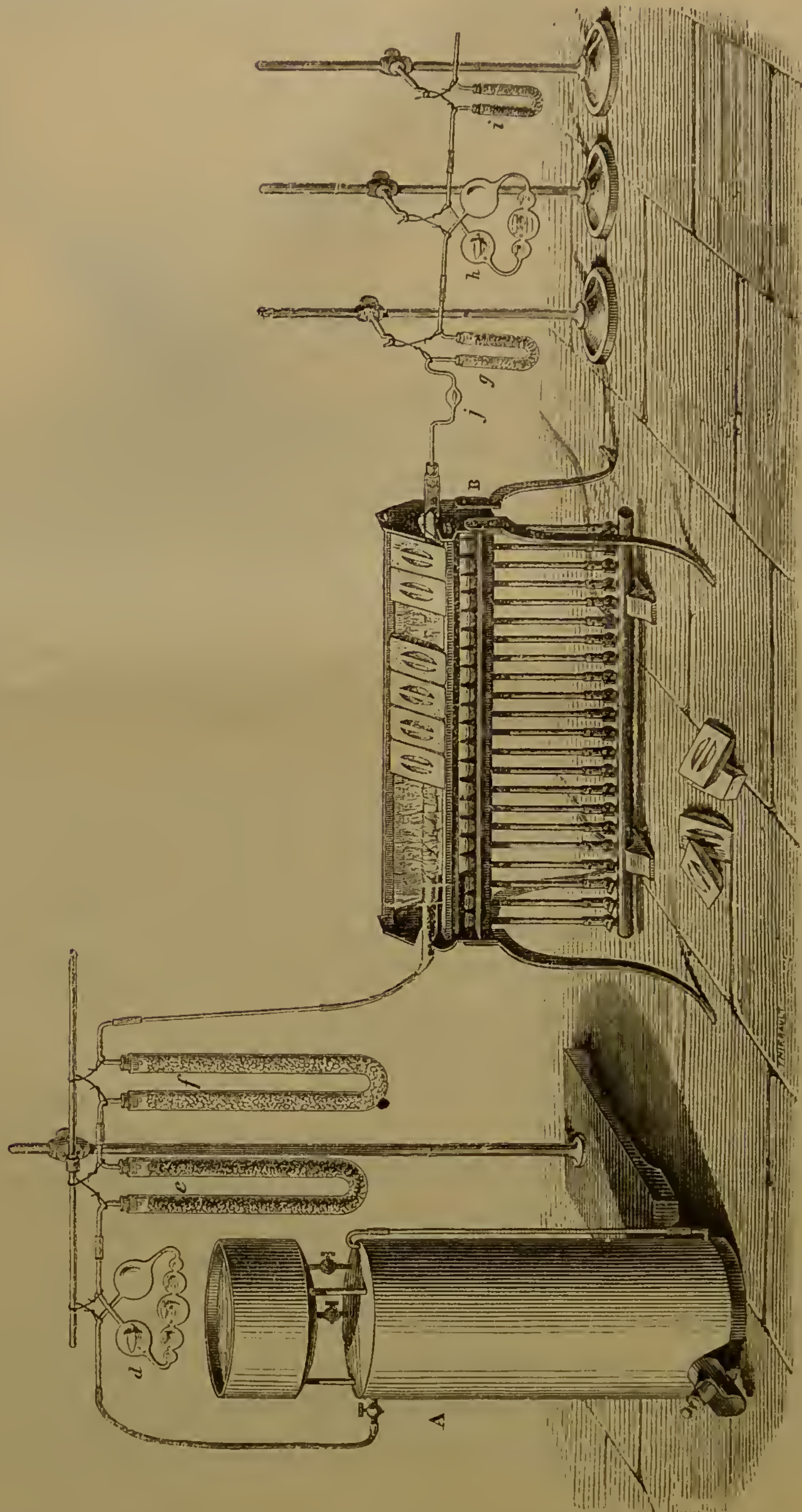


Fig. 17.

vent pas arriver au contact dans le tube en U. On les sépare au

(1) On obtient une ponce sulfurique très convenable pour cet usage, en arrosant

moyen d'un tortillon de fil de cuivre ou d'un tampon d'amiante.

Le tube en U est relié au tube à combustion par un tube de verre portant une ampoule destinée à arrêter la majeure partie de l'eau condensée. Il est bon de faire souder directement ce tube sur le tube en U. On évite ainsi des pertes inévitables avec un bouchon, même recouvert de cire.

Le second tube absorbant doit retenir l'acide carbonique. Il est connu sous le nom de tube Liebig. Sa forme est représentée sur la figure 18. Ses deux boules terminales sont inégales. La plus grande doit être mise en communication avec le tube à eau. On emploie fréquemment diverses modifications de la forme du tube Liebig, qui permettent une absorption plus rapide de l'acide carbonique. Ce tube contient une solution de potasse caustique que l'on obtient en étendant la lessive pure du commerce d'un demi-volume d'eau. On doit s'assurer avant de peser ce tube que le passage d'un courant d'air un peu rapide n'amène pas de projection de potasse dans les branches du tube, sans quoi il faudrait diminuer la quantité de liquide.

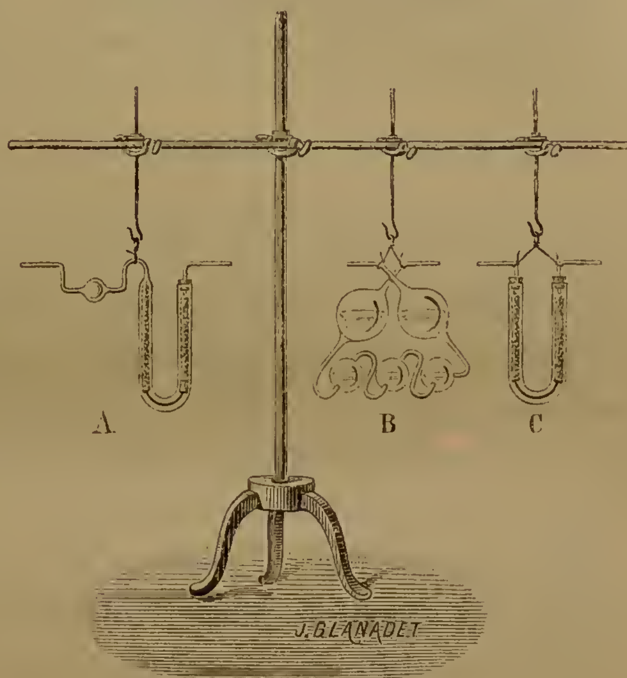


Fig. 18.

Le dernier tube est destiné à retenir les traces d'acide carbonique qui auraient échappé au tube Liebig, ainsi que l'eau qui lui a été enlevée. Il se compose d'un tube en U dont la première branche contient de la potasse en pastilles, et la seconde de la ponce sulfurique.

Enfin il est bon de terminer l'appareil par un aspirateur formé d'une cloche pleine d'eau placée dans un cristallisoir, ce qui suffit pour amener une différence de pression de 20 centimètres

avec de l'acide sulfurique pur de la ponce fine, débarrassée de poussière par le tamisage, l'égouttant dans un entonnoir que l'on couvre d'une lame de verre, et chauffant cette ponce dans une capsule de platine jusqu'à ce qu'elle ne tache plus le papier. On doit se placer pour cette opération sous une cheminée tirant bien.

environ. Les avantages de ce dispositif sont nombreux. On peut chauffer fortement le tube de verre sans crainte de produire de soufflures, et si les joints de l'appareil ne sont pas absolument hermétiques, au lieu de perdre de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique, on laisse rentrer de l'air contenant, il est vrai, un peu de vapeur d'eau et d'acide carbonique, mais pas en quantité suffisante pour influer sur les résultats de l'analyse.

33. Marche de l'analyse. — Quand tout est ainsi disposé, on doit procéder de la façon suivante: Le tube à eau est pesé seul, puis le tube Liebig et le tube en U final sont pesés ensemble.

Pour peser la substance, si elle est solide, on en introduit environ 3 décigrammes dans un petit tube à essai bouché. Ce tube sera ensuite pesé, vidé dans le tube à combustion ou dans la nacelle de platine, puis repesé. La différence indiquera le poids de matière soumise à l'analyse. Si la substance est liquide, on prend une ampoule de verre très mince, que l'on pèse; on y introduit un peu du liquide, on ferme l'ampoule et on pèse de nouveau. L'augmentation de poids indique la quantité de liquide introduit.

34. — Le tube à combustion, soigneusement séché à l'oxyde de cuivre comme nous l'avons dit plus haut, reçoit alors une colonne d'environ 10 centimètres d'oxide de cuivre pur, puis la matière soumise à l'analyse.

Si la substance est solide, on la mélange avec un peu d'oxyde de cuivre dans un mortier de porcelaine, ou dans le tube lui-même au moyen d'une tige de cuivre. Le mortier ou la tige sont alors rincés avec un peu d'oxyde que l'on introduit à la suite dans le tube à combustion.

Si la substance est liquide, on brise l'ampoule qui la contient en la jetant violemment contre un fragment de verre bien sec que l'on introduit à l'avance dans le tube et que l'on y laisse pendant la combustion.

On achève alors de remplir le tube d'oxyde de cuivre, on y adapte les appareils absorbants dans l'ordre que nous avons décrit et l'on commence à chauffer le tube par la partie antérieure. Quand l'oxyde de cuivre est bien rouge, on chauffe à son tour celui qui est placé au fond du tube, et on avance peu à peu la flamme vers la partie qui renferme la matière, en procédant avec une grande lenteur. La combustion commence et on voit se dégager des bulles d'air au début, puis après des bulles d'acide car-

bonique qui s'absorbent dans la potasse, tandis que l'eau se dépose dans l'ampoule disposée à cet effet.

Lorsque la combustion est terminée, l'acide carbonique continuant à être absorbé par la potasse, celle-ci remonte dans l'autre branche du tube Liebig. A ce moment, on ajuste le caoutchouc amenant l'oxygène, puis on brise la pointe effilée du tube à combustion. L'oxygène brûle tout le carbone qui avait échappé à l'action de l'oxyde de cuivre, oxyde le cuivre réduit pendant la combustion, et chasse l'acide carbonique contenu dans le tube. On déplace alors l'oxygène par un courant d'air sec, et on pèse les tubes absorbants.

35. — La combustion, telle que nous venons de la décrire, est sujette à de nombreuses causes d'erreur. La plus fréquente est l'humidité préalable d'une ou plusieurs parties de l'appareil primitif. On en est averti en voyant la buée se condenser à la partie antérieure du tube quand on chauffe l'oxyde de cuivre. Souvent la combustion va trop vite, et les gaz sont imparfaitement retenus dans les appareils absorbants. Quelquefois aussi, l'oxyde de cuivre n'est pas assez chaud et la matière est incomplètement brûlée. L'eau condensée a alors une réaction acide et la ponce sulfurique peut même noircir. Si, au contraire, on chauffe trop, on court le risque de brûler le bouchon dont le carbone et l'hydrogène viennent se joindre à ceux de la matière analysée. Autant d'écueils qu'un peu de pratique permet facilement d'éviter.

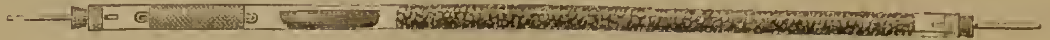
36. — La méthode que nous avons indiquée doit être un peu modifiée dans certains cas. Certaines substances, telles que les carbures anthracéniques, sont difficilement brûlés par l'oxyde de cuivre, même en présence d'un excès d'oxygène. On doit alors les mélanger avec du chromate de plomb sec et introduire le mélange dans le tube préparé comme nous l'avons dit plus haut (1).

On peut aussi opérer la combustion dans un courant d'oxygène. Cette méthode est beaucoup plus expéditive, mais elle demande un peu plus d'habitude et ne peut être employée pour les liquides très volatils.

Le tube, semblable à celui que nous à servi plus haut, est fermé à ses deux extrémités par des bouchons de caoutchouc. La partie

(1) Cette méthode donnant rarement des chiffres exacts pour l'hydrogène, il faut déterminer celui-ci par une combustion ordinaire.

antérieure porte une colonne d'oxyde de cuivre de $0^m,50$ maintenue entre deux tampons d'amiante. A la partie postérieure se trouve un tortillon d'oxyde de cuivre de $0^m,10$ obtenu en calcinant un fil ou une toile de cuivre roulés en spirale serrée, et



CuO

Fig. 19.

entre les deux se trouve un espace de $0^m,15$ pour placer la nacelle contenant la matière.

On commence par chauffer le tube au rouge en faisant passer le courant d'oxygène sec, puis on laisse refroidir, on retire le tortillon d'oxyde de cuivre, on introduit la nacelle contenant la substance, on remet le tortillon et on conduit l'analyse comme précédemment, mais en faisant passer tout le temps le courant d'oxygène.

Les avantages de ce dispositif sont les suivants : il est facile d'éviter l'humidité de l'appareil, de vérifier si la combustion est complète ; enfin le tube est prêt pour recommencer une combustion dès que la première est terminée.

En revanche, l'acide carbonique étant dilué dans un excès d'oxygène, son absorption est beaucoup plus difficile ; aussi trouve-t-on généralement des poids d'acide carbonique un peu faibles.

37. — Les tubes absorbants ont été pesés avant et après la combustion et les différences de poids nous ont donné les poids de l'eau et de l'acide carbonique formés. Voyons maintenant quel parti on peut tirer de ces nombres.

Soit π le poids de la matière,
P le poids de l'eau,
P' le poids de l'acide carbonique.

$\frac{P}{9}$ représentera le poids de l'hydrogène contenu dans la matière analysée et $\frac{100\,P}{9\,\pi}$ la quantité pour 100 d'hydrogène que renferme cette substance.

De même l'acide carbonique renfermant les $\frac{3}{11}$ de son poids de carbone,

$$\frac{300\,P}{11\,\pi}$$

représentera la quantité pour cent de carbone dans la matière primitive.

Connaissant la teneur en carbone et en hydrogène, on aura celle de l'oxygène par différence en retranchant de 100 la somme de ces deux nombres.

On peut aussi doser l'oxygène directement. Divers procédés ont été proposés.

Ils sont tous fondés sur ce principe : On détermine la quantité d'oxide de cuivre réduit pendant la combustion ; or la quantité d'oxygène contenue dans un poids donné de la substance est égale à celle contenue dans l'eau et l'acide carbonique formés, moins celle fournie par la réduction de l'oxyde de cuivre. Cette méthode suppose donc comme la précédente un dosage d'hydrogène et de carbone exact, et elle n'est pas suffisamment précise pour compenser les lenteurs qu'elle entraîne. Aussi est-elle généralement abandonnée.

Avant de terminer, nous allons indiquer comment on doit disposer les nombres et les calculs de l'analyse. Nous prendrons comme exemple le sucre de canne, que l'on peut facilement se procurer pur, et dont la combustion sert toujours de modèle aux débutants.

PESÉE DE LA MATIÈRE.

Tube plein.	1,0069
Tube vide.	0,6947
Matière.	0,3122

PESÉE DES TUBES.

Tube à eau. . .	10,6545 — 10,8345	$H^2O = 0.18$
Tubes à CO^2. .	54,2313 — 54,8645	$CO^2 = 0,6332$

C = 0,17278	%	42,11
H = 0,02	%	6,43
O = par différence.		51,46

Enfin, comme pour toutes les analyses, on doit la recommencer de façon que l'on ait deux résultats concordants.

38. — Nous avons supposé jusqu'ici que la matière à analyser ne renfermait que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Ce procédé est encore applicable au dosage de ces éléments, même

lorsque la matière renferme d'autres corps, à condition de lui faire subir une légère modification.

L'azote que peut contenir la substance passe pendant la combustion à l'état d'azote libre ou de protoxyde qui se dégagent à travers les tubes absorbants. Toutefois comme une petite quantité pourrait se trouver à l'état de bioxyde ou de peroxyde, on dispose en avant de l'oxyde de cuivre une longue colonne de cuivre métallique destinée à les ramener à l'état d'azote.

Le chlore, le brome et l'iode sont également ramenés à l'état de corps simples pendant la combustion. Ils sont de même arrêtés par une colonne de cuivre qui les transforme en chlorure, bromure, iodure de cuivre. Toutefois, comme ces composés sont facilement volatils, il importe de chauffer modérément la partie qui contient le cuivre métallique. On doit également avoir soin d'éteindre les becs de gaz qui correspondent à cette partie avant de faire passer le courant d'oxygène, de peur que le chlorure de cuivre ne fournisse sous son influence une petite quantité de chlore libre.

Le dosage de carbone des substances sulfurées est fréquemment entaché d'erreurs. Lorsque la matière proposée est le sulfate d'une base, il est préférable de précipiter celle-ci et de l'analyser à l'état libre ou à l'état de chlorure. Mais s'il est impossible de tourner la difficulté, on doit encore placer en avant de l'oxyde de cuivre une longue colonne de cuivre métallique en suivant les mêmes précautions que dans le cas du chlore.

Le phosphore se transforme en phosphate de cuivre qui n'est pas décomposé pendant la combustion et ne nécessite par conséquent aucune précaution spéciale.

Les substances fixes ne gênent pas non plus la marche de l'opération. Il est souvent avantageux, lorsque l'on n'a à sa disposition qu'une faible quantité de matière, d'effectuer la combustion dans un courant d'oxygène en plaçant la substance dans une nacelle de platine ou de porcelaine. On retrouve ainsi la partie minérale dont on peut facilement faire l'analyse par les procédés ordinaires.

39. Détermination de l'azote. — De nombreux procédés ont été proposés pour doser l'azote des matières organiques. Dans les uns, on le transforme en ammoniaque, dans les autres on le dose en volume à l'état de gaz azote.

Le procédé de Will et Varentrapp est fondé sur ce fait que

la chaux sodée fait subir aux substances organiques une véritable combustion. Le carbone passe à l'état de carbonate de calcium, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène et que l'azote passe à l'état d'ammoniaque.

On place au fond d'un tube en verre vert de $0^{m},50$ de long, un peu d'acide oxalique ou d'oxalate de calcium, puis le mélange d'un poids connu de la matière à analyser avec de la chaux sodée, et enfin une colonne de chaux sodée pure. On chauffe en commençant par la partie antérieure. A la fin de l'opération on chauffe l'oxalate de calcium, qui, en présence de chaux sodée, fournit de l'hydrogène qui balaye les dernières traces d'ammoniaque.

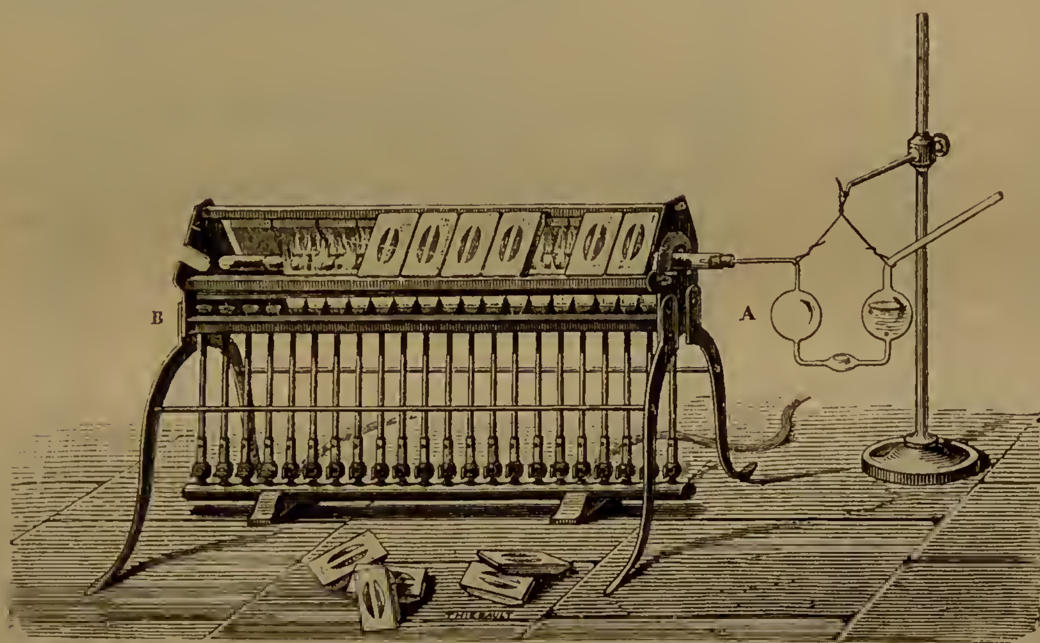


Fig. 20.

L'ammoniaque qui se dégage est recueillie dans de l'acide chlorhydrique étendu, et on peut l'évaluer par un dosage alcalimétrique, ou la doser à l'état de chloroplatinate, comme l'a indiqué Péligot.

Ce procédé ne donne pas toujours des dosages exacts ; il ne convient pas pour les composés nitrés, les bases quinoléiques, ni même pour des composés plus simples, tels que le biuret. Il est très expéditif, et, pour cela, est fréquemment employé dans certaines les analyses industrielles ; mais, pour les recherches scientifiques, on lui préfère toujours le procédé de dosage de l'azote en volume, proposé par Dumas.

40. — La méthode de Dumas est fondée sur ce fait que nous avons déjà énoncé, à savoir que, pendant la combustion d'une

substance organique azotée par l'oxyde de cuivre, l'azote se dégage entièrement à l'état gazeux, si l'on a soin de placer, à la partie antérieure du tube, une petite colonne de cuivre métallique destinée à réduire les oxydes d'azote qui pourraient se former. Il est bon du reste de remarquer que la présence de cet azote à l'état de protoxyde ne ferait pas varier les résultats de l'analyse, puisque des volumes égaux d'azote Az^2 ou de protoxyde, Az^2O, renferment la même quantité d'azote.

41. — Dumas effectuait la combustion dans un tube (1) en verre vert un peu plus long que celui qui sert aux dosages de carbone, fermé à une extrémité, et légèrement coudé à l'autre. Il était relié par un tube de 1 mètre environ, avec une pompe de Gay-Lussac qui permet de faire le vide et de recueillir les gaz sur la cuve à mercure. On introduit alors dans le tube à combustion une colonne de 20 centimètres environ de bicarbonate de sodium, un peu d'oxyde de cuivre, le mélange de la matière avec l'oxyde de cuivre, de nouveau une longue colonne d'oxyde de cuivre et enfin du cuivre métallique.

On commence par chasser l'air d'abord en faisant le vide au moyen de la pompe, puis en chauffant légèrement le bicarbonate qui se décompose en donnant de l'acide carbonique. Les gaz qui se dégagent sont reçus sur le mercure dans une éprouvette contenant de la potasse caustique, et l'on est sûr que tout l'air est expulsé quand les bulles de gaz sont entièrement absorbées par la potasse.

On effectue alors la combustion suivant les règles ordinaires, et l'azote, mis en liberté, vient se rendre dans une éprouvette placée sur la cuve à mercure. La combustion terminée, on chasse l'azote qui reste dans le tube en faisant le vide, et en chauffant de nouveau le bicarbonate comme au début de l'expérience. Comme le gaz qui se dégage est un mélange d'acide carbonique et d'azote, on dispose une couche de lessive de potasse de plusieurs centimètres dans l'éprouvette qui reçoit les gaz. L'opération terminée, on n'a plus qu'à lire le volume avec les précautions d'usage.

42. — La méthode de Dumas est encore appliquée aujourd'hui sans modification, mais on a simplifié l'appareil trop compliqué

(1) Le tube doit avoir environ 1 mètre de haut pour que le mercure ne remonte pas dans l'appareil quand on fait le vide.

dont il se servait; nous décrirons ici l'appareil de A. Dupré, qui nous a toujours donné les meilleurs résultats, et a surtout l'avantage de supprimer toute manipulation sur le mercure.

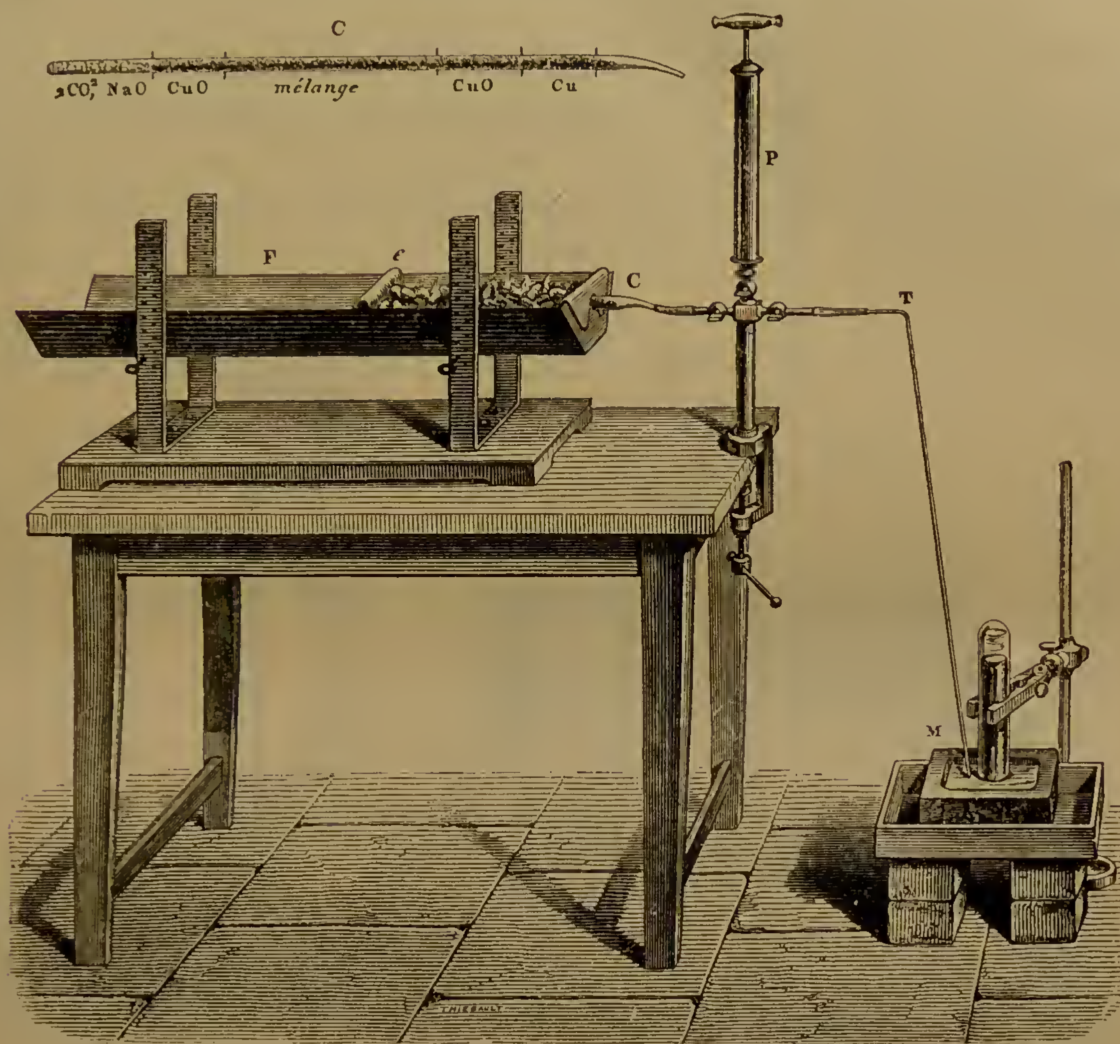


Fig. 21.

Le tube à combustion est disposé absolument comme celui qui sert au dosage du carbone. Sa partie postérieure communique avec un appareil producteur d'acide carbonique, ou mieux avec



Fig. 22.

un tube en verre vert contenant du bicarbonate de sodium pulvérisé et bien tassé (1). Les bords des deux tubes doivent être amenés en contact et réunis par un bon caoutchouc.

(1) L'attaque du marbre le plus pur par l'acide chlorhydrique dégage toujours une petite quantité de gaz non absorbable par la potasse.

L'appareil destiné à recevoir le gaz est rempli de lessive de potasse. Il se compose d'un flacon dont la douille est munie d'un robinet et surmontée d'une cuvette. Ce flacon porte en outre deux tubulures à sa partie inférieure. L'une d'entre elles sert à amener les gaz et l'autre communique par un tube de caoutchouc avec un flacon plein de lessive de potasse qui sert à régler la pression.

L'appareil ainsi disposé, on chauffe l'oxyde de cuivre, et pendant ce temps, on purge d'air l'appareil en chauffant légèrement

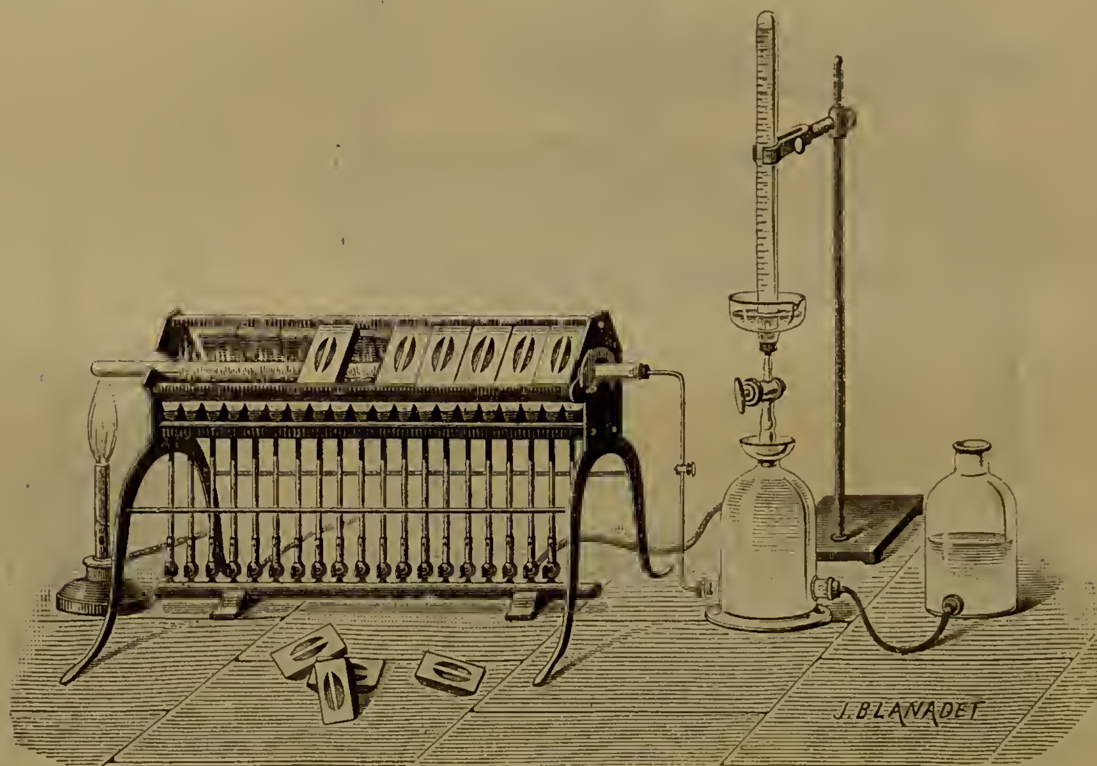


Fig. 23.

le bicarbonate. Quand on suppose que tout l'air est expulsé, on met le tube en communication avec le premier flacon, et on y recueille les gaz pendant cinq minutes.

Si tout le gaz a été absorbé, on en conclut qu'il n'y a plus d'air dans l'appareil, et on peut commencer immédiatement. S'il reste au contraire un peu de gaz non absorbable, on le fait sortir en soulevant le second flacon pour augmenter la pression et ouvrant le robinet supérieur et laissant de nouveau dégager le gaz pendant cinq minutes. On continue ainsi jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'air dans l'appareil.

On conduit alors la combustion comme d'ordinaire, et, à la fin, on balaye de nouveau l'azote par un courant de gaz carbonique. La cuvette qui surmonte le flacon récepteur étant remplie d'eau,

on y plonge une éprouvette graduée pleine de lessive de potasse et on y fait passer l'azote recueilli. Enfin on doit s'assurer, comme on l'a fait au début, qu'il ne reste plus d'azote dans le tube.

43. — On ne doit pas faire immédiatement la lecture du volume du gaz recueilli. Une petite quantité d'acide carbonique échappe d'ordinaire à l'absorption, et il faut laisser le gaz environ 24 heures en contact avec la potasse dans l'éprouvette graduée. On transporte ensuite celle-ci dans une cuve pleine d'eau où la potasse peut se diffuser, et on lit le volume avec les précautions habituelles. On doit par conséquent noter le volume, la température et la pression. Le poids P d'azote est alors donné par la relation

$$P = 0{,}001256 \times V \times \frac{1}{1 + at} \times \frac{A - f}{760}$$

f étant la tension de la vapeur d'eau à la température t.

Le poids pour 100 de l'azote s'obtient en divisant le poids d'azote trouvé par celui de la matière employée.

Voici, comme exemple, les résultats d'un dosage d'azote dans l'urée.

Tube plein.	1,5235
Tube vide. . . . , ...	1,2162
Matière. . . . , ...	0,3076

$V = 114^{cc}$ $H = 0{,}756$ $t = 15°$

$P = 0{,}1438$ $°/_0 = 46{,}66.$

44. Dosage des halogènes. — Le chlore, le brome et l'iode des composés organiques peuvent quelquefois être précipités directement à l'état de sels d'argent, comme cela a lieu pour les chlorures acides, les chlorhydrates d'alcaloïdes ; mais habituellement cette double décomposition n'a pas lieu, et on est obligé de décomposer la substance organique afin de mettre en liberté le chlore, le brome ou l'iode.

On y arrive en chauffant la substance sur la grille à combustion en tubes scellés avec de la chaux exempte de chlore (1).

Après refroidissement, on dissout la chaux dans l'acide nitrique étendu et on précipite le chlore par le nitrate d'argent, en observant les précautions habituelles.

(1) On obtient en calcinant du marbre blanc, et épuisant la chaux formée par l'eau distillée aussi longtemps que les eaux de lavage, acidulées par l'acide azotique pur, précipitent le nitrate d'argent.

Carius a préconisé une autre méthode beaucoup plus expéditive, et qui permet d'éviter l'emploi de la chaux pure, toujours longue à préparer. On chauffe la substance en tubes scellés à 200° avec de l'acide nitrique exempt de chlore (voir § 29) et du nitrate d'argent. Au bout de deux heures, la matière organique est détruite et le chlore, le bronte et l'iode sont transformés en sels d'argent. Cette méthode, habituellement suffisante, ne donne cependant pas de bons résultats avec les dérivés chlorés des hydrocarbures aromatiques à poids moléculaire élevé.

45. — On emploie une méthode absolument analogue pour doser le soufre ou le phosphore des matières organiques. Un poids connu de la substance est chauffé à 200° avec de l'acide nitrique pur fumant. Le soufre passe à l'état d'acide sulfurique, le phosphore à l'état d'acide phosphorique, et l'on dose ces corps d'après les procédés ordinaires.

Enfin, si la substance renferme des métaux, on peut les doser dans le résidu qui reste dans la nacelle après le dosage du carbone. Mais on trouve généralement ainsi un poids trop faible, une petite quantité pouvant être projetée ou même volatilisée pendant la combustion de la matière organique. Il vaut mieux en calciner lentement une quantité pesée dans un creuset de porcelaine, et faire la détermination dans les cendres d'après les méthodes habituelles. On peut également lorsque l'on a affaire aux métaux lourds, comme c'est le cas le plus habituel, en opérer le dosage par voie électrolytique.

46. — Nous avons vu, à propos du dosage de chacun des éléments, que l'on devait établir la proportion pour cent de chaque corps qui entre dans la substance analysée. Voyons maintenant quel parti nous allons tirer de ces nombres pour l'établissement de la formule. Il est clair, d'abord, qu'en divisant ces nombres par les poids atomiques de chacun des éléments, les quotients seront proportionnels aux nombres d'atomes qui entrent dans le corps proposé. Appliquons cette règle aux deux analyses du sucre et de l'urée dont nous avons donné les résultats plus haut.

Le sucre a pour composition centésimale :

$$C = 42{,}11 \qquad H = 6{,}43 \qquad O \text{ (par différence)} = 51{,}46.$$

Si nous divisons ces nombres respectivement par 12 — 1 — 16,

poids atomiques du carbone de l'hydrogène et de l'oxygène, nous obtenons les quotients :

$$3{,}51 \qquad 6{,}43 \qquad 3{,}215$$

Ces deux derniers nombres sont exactement dans le rapport $\frac{2}{1}$. De même le premier et le dernier sont dans le rapport $\frac{12}{11}$. La formule la plus simple qui puisse exprimer la composition centésimale du sucre sera donc :



$$C^{12}H^{22}O^{11}$$

Mais la formule $C^{24}H^{44}O^{22}$, ou en général un multiple quelconque de la première, s'accorderait aussi bien avec la composition centésimale; nous n'aurons donc ainsi parmi toutes les formules qui peuvent représenter les résultats de l'analyse que celle qui aura les plus petits exposants; nous l'appellerons la *formule minimum*.

Faisons le même calcul pour l'urée. Sa composition centésimale est exprimée par les nombres :

$$C = 20 \qquad H = 6{,}67 \qquad Az = 46{,}66 \qquad O = 26{,}67$$

Les quotients par les poids atomiques correspondants nous donnent :

$$C = 1{,}666 \qquad H = 6{,}67 \qquad Az = 3{,}333 \qquad O = 1{,}666$$

nombres qui sont dans les rapports :

$$1 \qquad 4 \qquad 2 \qquad 1$$

La formule la plus simple qui puisse exprimer la composition de l'urée sera donc :



$$CH^4Az^2O$$

Mais nous n'avons jusqu'ici aucune raison de préférer cette formule à un quelconque de ses multiples, à la formule $C^5H^{20}Az^{10}O^5$ par exemple.

Ainsi, la composition centésimale ne nous apprend à connaître que le nombre relatif des atomes qui entrent dans la molécule. Nous devons chercher d'autres données qui nous permettent de fixer ces nombres en grandeur absolue.

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE

47. — L'analyse élémentaire de l'acide acétique lui assigne comme composition centésimale :

$$C = 40,0 \qquad H = 6,7 \qquad O = 53,3$$

et par suite comme formule minimum CH^2O.

Transformons cet acide acétique en acétate d'argent et soumettons de nouveau cet acétate d'argent à l'analyse élémentaire. Nous trouvons qu'il renferme :

$$C = 14,27 \qquad H = 1,79 \qquad O = 19,37 \qquad Ag = 64,67$$

ce qui correspond à la formule minimum :



$$C^2H^3O^2Ag$$

et par conséquent pour l'acide acétique à la formule $C^2H^4O^2$.

Prenons un autre exemple. L'acide lactique a la même composition centésimale que l'acide acétique. La formule minimum déduite de sa composition serait donc encore CH^2O. L'analyse du lactate d'argent donne :

$$C = 18,22 \qquad H = 2,55 \qquad O = 24,36 \qquad Ag = 54,82.$$

Les quotients de ces nombres par les poids atomiques correspondants sont :

$$1,51 \qquad 2,55 \qquad 1,52 \qquad 0,50.$$

Comme le lactate d'argent renferme au moins un atome d'argent, divisons tous ces nombres par celui qui correspond à l'argent 0,50 et nous aurons pour le lactate d'argent la formule minimum $C^3H^5O^3Ag$. Ici donc l'analyse des sels d'argent de l'acide acétique et de l'acide lactique permet de différencier ces acides puisqu'elle leur attribue des formules minima différentes.

L'acide acétique et l'acide lactique sont des acides monobasiques; ils ne forment qu'une seule série de sels; il est donc possible dans ce cas d'accepter comme définitives les formules $C^2H^4O^2$ pour l'acide acétique, et $C^3H^6O^3$ pour l'acide lactique, déduites de leurs sels d'argent.

48 — Le problème se complique si l'on a affaire à un acide polybasique.

L'analyse élémentaire de l'acide oxalique lui assigne la formule CHO^2 ou un multiple de cette formule. Si nous lui appliquons la méthode précédente, nous trouvons que l'oxalate d'argent, le seul que l'on puisse obtenir, correspond bien à la formule CO^2Ag, ce qui ferait admettre pour l'acide oxalique la formule CO^2H. Mais il existe deux oxalates de potassium dont l'un a pour formule C^2O^4KH. Il existe de même un oxalate double d'argent et d'ammonium qui lui aussi ne s'accorde qu'avec une formule double pour l'acide oxalique. Nous sommes donc, en définitive, conduits à adopter pour celui-ci la formule $C^2H^4O^2$.

Ainsi pour la détermination du poids moléculaire des acides polybasiques, il y a toujours une certaine incertitude, et la découverte d'un nouveau sel peut modifier la formule admise jusque-là. On doit toujours avoir recours, pour cette détermination, aux métaux monatomiques et autant que possible à l'argent, qui donne rarement naissance à des sels basiques et dont le dosage est d'une simplicité extrême, puisqu'il suffit de calciner la substance pour avoir comme résidu de l'argent parfaitement pur.

49. — Nous avons déterminé le poids moléculaire des acides en les unissant aux bases. Inversement, la composition d'un sel pourra nous éclairer sur le poids moléculaire d'une amine ou d'un alcaloïde. L'analyse de l'éthylamine conduit à la formule minimum C^2H^7Az. Si nous la combinons avec l'acide chlorhydrique, nous trouvons que le chlorhydrate formé correspond bien à C^2H^7Az,HCl, ce qui nous décide à adopter cette formule. On a généralement recours, pour déterminer le poids moléculaire de cette série de composés, aux chloroplatinates que l'on obtient facilement et qui cristallisent fort bien. Leur analyse est très simple, puisqu'il suffit de les calciner avec ménagement pour en obtenir le platine à l'état métallique.

De plus, tous ces composés ont des formules comparables, correspondant à celles du chloroplatinate d'ammoniaque $(AzH^4Cl)^2PtCl^4$. Dans le cas des bases polyacides telles que la quinine, le problème est un peu plus complexe et analogue à celui que nous avons étudié pour les acides polybasiques.

50. — Parmi les corps neutres, un certain nombre sont susceptibles de réactions d'addition dont l'étude peut permettre de fixer la formule vraie de ces composés. Ainsi par déshydratation de l'alcool amylique, on obtient un hydrocarbure liquide,

l'amylène bouillant à 35°, qui donne à l'analyse les nombres

$$C = 85{,}71 \qquad H = 14{,}29.$$

ce qui nous conduit à la formule minima CH^2. Or cet amylène peut s'unir avec l'acide bromhydrique, et le bromhydrate ainsi formé a pour composition centésimale :

$$C = 39{,}73 \qquad H = 7{,}28 \qquad Br = 52{,}99.$$

les quotients par les poids atomiques correspondants sont :

$$C = 3{,}31 \qquad H = 7{,}28 \qquad Br = 0{,}66.$$

Comme le bromhydrate d'amylène renferme au moins un atome de brome, divisons ces trois nombres par le coefficient correspondant au brome, 0,66, nous obtiendrons les nombres :

$$5 \qquad 11 \qquad 1$$

par suite l'amylène aura pour formule minimum C^5H^{10} et son bromhydrate $C^5H^{11}Br$.

Les hydrocarbures, qui ne s'unissent pas directement avec les hydracides ni avec les halogènes, donnent fréquemment avec ces derniers des produits de substitution qui peuvent encore fixer le choix de la formule. Mais comme, dans ce cas, plusieurs atomes d'hydrogène peuvent être substitués, il importe d'isoler s'il est possible un certain nombre de ces produits de substitution, et de les analyser séparément.

Prenons un exemple. La benzine C^6H^6 donne avec le chlore tout une série de produits de substitution.

C^6H^5Cl..........	Benzine monochlorée.
$C^6H^4Cl^2$.........	Benzine bichlorée.
$C^6H^3Cl^3$.........	Benzine trichlorée.
$C^6H^2Cl^4$.........	Benzine tétrachlorée.
C^6HCl^5..........	Benzine pentachlorée.
C^6Cl^6...........	Benzine perchlorée.

Or il est à remarquer que l'analyse élémentaire ne nous renseigne pas sur la formule exacte de la benzine, et qu'elle nous indique seulement la formule CH ou un multiple de cette formule. L'analyse du 1er ou du 5e dérivé chloré attribue immédiatement à la benzine sa vraie condensation ; l'analyse du 2e ou du 4e lui ferait au contraire attribuer la formule C^3H^3, la composition de ces composés correspondant à $(C^3H^2Cl^2)^2$; et enfin celle du 3e con-

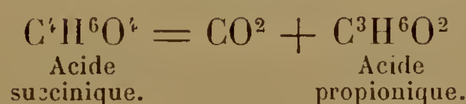
corderait avec la formule C^2H^2, celui-ci étant alors représenté par la formule $(C^2HCl)^3$.

On voit donc que, lorsque l'on emploie cette méthode, on ne saurait s'entourer de trop de renseignements pour arriver à éviter une erreur.

On détermine de même le poids moléculaire des alcools en en formant un éther chlorhydrique ou iodhydrique et soumettant celui-ci à l'analyse.

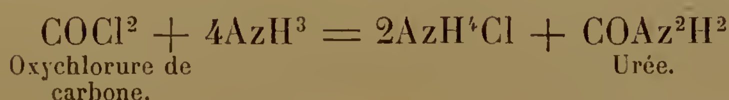
51. — Lorsque les procédés précédents ne sont pas applicables, on peut encore trouver des renseignements précieux dans l'étude des réactions de dédoublement, ou quelquefois dans les procédés de synthèse comme vont le montrer les deux exemples suivants.

1° L'acide succinique, d'après les données de l'analyse, peut être représenté par la formule $C^2H^3O^2$. Mais il peut perdre de l'acide carbonique et se transformer en acide propionique $C^3H^6O^2$. Or, pour une molécule d'acide carbonique produit, il y aurait deux molécules $(C^2H^3O^2)$ d'acide succinique décomposées. Il est donc naturel d'attribuer à l'acide succinique une formule double et de représenter la réaction par l'équation :



$$\underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4} = CO^2 + \underset{\text{Acide propionique.}}{C^3H^6O^2}$$

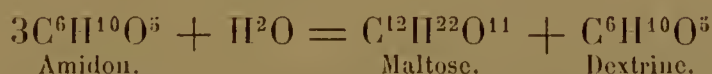
2° L'urée peut être obtenue par l'action du gaz ammoniac sur l'oxychlorure de carbone $COCl^2$, et la réaction se passe entièrement d'après l'équation :



$$\underset{\text{Oxychlorure de carbone.}}{COCl^2} + 4AzH^3 = 2AzH^4Cl + \underset{\text{Urée.}}{COAz^2H^2}$$

Ce mode de formation permet de fixer avec certitude la formule de l'urée, une fois connue celle de l'oxychlorure de carbone.

52. — L'amidon a une composition qui peut être représentée par la formule brute $C^6H^{10}O^5$. Les réactions d'addition ou de substitution de cette substance sont insuffisantes pour nous éclairer sur son poids moléculaire. Mais l'amidon se dédouble par l'action des acides dilués d'après l'équation :



$$\underset{\text{Amidon.}}{3C^6H^{10}O^5} + H^2O = \underset{\text{Maltose.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + \underset{\text{Dextrine.}}{C^6H^{10}O^5}$$

Cette réaction nous permet donc d'attribuer à l'amidon un nombre d'atomes de carbone au moins égal à celui du maltose

et de la dextrine formés, et de lui assigner comme formule minimum $C^{18}H^{30}O^{15}$.

53. — Les lois relatives aux densités de vapeur vont nous fournir un moyen précieux, peut-être même le plus fréquemment employé pour déterminer les poids moléculaires. Dans le tome Ier de cet ouvrage (§ 39) nous avons exposé avec détails l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère, et montré que les *doubles densités des corps à l'état de gaz ou de vapeur, rapportées à l'hydrogène pris comme unité, expriment en même temps le poids moléculaire des composés.* Nous avons signalé en même temps les exceptions *apparentes* à cette loi et montré comment on pouvait les faire disparaître ou au moins les interpréter. Ajoutons que, en chimie organique, où cette méthode est journellement employée, des centaines de mille densités de vapeur ont été prises; si l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère n'est pas démontrée par un raisonnement mathématique inattaquable, elle l'est *a posteriori* par le grand nombre d'applications que l'on en a faites et qui se sont trouvées d'accord avec les méthodes exposées plus haut, toutes les fois que les deux méthodes ont été appliquables. On n'est pas plus fondé à repousser ce précieux moyen de détermination, que celui fondé sur la saturation des acides et des bases, sous prétexte qu'il y a toujours une certaine incertitude due à l'existence des sels basiques. Si dans les sciences physiques on ne voulait admettre que les vérités susceptibles d'une démonstration *a priori*, aucune loi ne subsisterait, pas même celle des proportions définies, qui est le fondement de toute notre chimie, qui n'a pu être établie que par la comparaison attentive d'un grand nombre de corps, et qui paraît quelquefois en défaut; c'est ainsi que, l'on voit deux cristaux, en apparence identiques présenter des compositions susceptibles de varier dans de certaines limites, et il a fallu que la loi de l'isomorphisme, venant compléter et préciser cette notion, nous permettre d'interpréter cette divergence apparente avec la loi des proportions définies.

54. — La détermination de la densité de vapeur doit donc toujours compléter la détermination du poids moléculaire d'un composé, déjà faite par les autres méthodes. C'est même généralement par elle que l'on commence, à cause de la simplicité du manuel opératoire et de la rapidité de la détermination. Nous avons décrit dans le tome Ier les divers procédés employés, ajoutons seulement quelques mots. Si la méthode de Dumas est

la plus exacte, elle a l'inconvénient d'exiger des corps parfaitement purs et d'entrainer la perte d'une quantité notable de matière. La méthode de V. Meyer, plus expéditive, emploie moins de matière et est moins impressionnée par une petite quantité d'impuretés; elle donne des résultats peut-être moins précis, mais suffisants dans la plupart des cas, puisque l'on hésite habituellement entre des multiples simples de la formule minimum, et que l'ordre des différences que l'on cherche à constater est infiniment plus grand que celui des erreurs possibles.

Pour un grand nombre de corps où les méthodes précédemment décrites ne sont pas applicables, seule la méthode des densités de vapeur peut renseigner sur le poids moléculaire, et cette méthode devient d'antant plus précieuse qu'elle est la seule possible. En revanche elle n'est pas applicable, toutes les fois que la substance n'est pas volatile sans décomposition. On peut encore dans ce cas employer quelquefois la détermination de la densité de vapeur sous pression réduite; mais ce procédé expose à bien des erreurs.

55. — Montrons par un exemple tout le parti que l'on peut tirer de ces données.

Nous avons vu § 50 que l'analyse de l'amylène nous a conduit à la formule CH^2 ou à un multiple.

Lorsque l'on traite l'amylène par l'acide sulfurique concentré, il se transforme en un liquide bien différent, bouillant à 165° et qui cependant présente exactement la même composition centésimale.

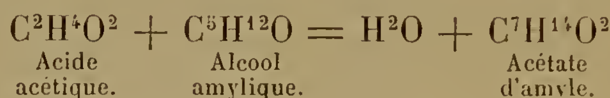
Les densités de vapeur rapportées à H^2 de l'amylène et de son produit de transformation sont respectivement 35 et 70; tandis que la formule minimum CH^2, assignée par l'analyse, conduirait à une densité gazeuse de 7. On est donc conduit à attribuer à l'amylène la formule $5CH^2$ ou C^5H^{10}, et au second composé, le *diamylène*, la formule $C^{10}H^{20}$. Nous avons vu du reste § 50 comment nous avions été conduits à la même formule pour l'amylène, en nous fondant sur la combinaison qu'il forme avec l'acide bromhydrique.

56. — Enfin, il existe un certain nombre de substance auxquelles aucune des méthodes précédentes n'est applicable. Telle est la cellulose; on leur assigne alors une formule dite *empirique* qui est la formule minimum et qui ne fait que traduire les résultats de l'analyse. Le nombre de ces substances diminue de jour en jour à mesure qu'une étude plus aprofondie de leurs réactions fournit des renseignements plus exacts sur leur nature.

FORMULES DE CONSTITUTION

57. — Les formules telles que nous venons de les établir nous apprennent seulement combien il existe d'atomes dans la molécule; mais nous devons chercher à aller plus loin; nous devons nous demander si, parmi ces atomes, il n'en est pas qui aient des relations plus étroites entre eux qu'avec les autres, et l'exemple suivant va nous montrer que nous pouvons mettre en évidence ces groupements d'atomes dans l'intérieur même de la molécule.

58. — L'acide acétique $C^2H^4O^2$ s'unit avec l'alcool amylique $C^5H^{12}O$ en donnant de l'eau et de l'acétate d'amyle, d'après l'équation

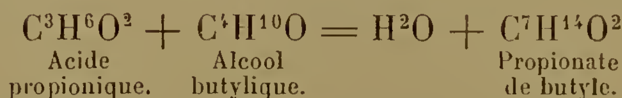


$$C^2H^4O^2 + C^5H^{12}O = H^2O + C^7H^{14}O^2$$

Acide acétique. — Alcool amylique. — Acétate d'amyle.

et de même cet acétate d'amyle peut se dédoubler sous l'influence de l'eau, en reproduisant la réaction inverse de celle qui lui a donné naissance.

L'acide propionique $C^3H^6O^2$ et l'alcool butylique $C^4H^{10}O$ fournissent du propionate de butyle d'après l'équation :

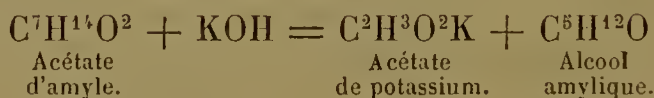


$$C^3H^6O^2 + C^4H^{10}O = H^2O + C^7H^{14}O^2$$

Acide propionique. — Alcool butylique. — Propionate de butyle.

L'acétate d'amyle et le propionate de butyle sont tous deux exprimés par la même formule $C^7H^{14}O^2$, leur molécule renferme le même nombre d'atomes, et cependant ces deux corps sont bien différents, non seulement par leurs propriétés physiques, mais aussi par leurs produits de dédoublement.

Si nous traitons par la potasse caustique l'un de ces éthers, l'acétate d'amyle par exemple, il se dédoublera facilement d'après l'équation :



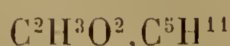
$$C^7H^{14}O^2 + KOH = C^2H^3O^2K + C^5H^{12}O$$

Acétate d'amyle. — Acétate de potassium. — Alcool amylique.

Le propionate de butyle se dédoublerait de même en propionate de potassium et alcool butylique.

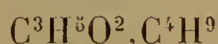
Nous devons donc admettre que les groupements acétique et amylique d'une part, propionique et butylique de l'autre étaient restés distincts dans la molécule complexe qu'ils avaient engendrée; ils s'étaient juxtaposés sans se confondre, et, en comparant

l'acétate d'amyle avec l'acétate de potassium, nous sommes conduits à écrire le premier



$$C^2H^3O^2,C^5H^{11}$$

Par un raisonnement analogue, nous écrirons le propionate de butyle



$$C^3H^5O^2,C^4H^9$$

Or ces formules représentent déjà quelque chose de plus que la formule brute $C^7H^{14}O^2$, puisqu'elles nous indiquent auquel de ces deux composés nous avons affaire, en même temps qu'elles nous rappellent son mode de formation et son mode de dédoublement. On les appelle des *formules rationnelles*.

59. — Nous avons supposé dans le raisonnement qui précède que l'acétate de potassium et l'acétate d'amyle étaient comparables et devaient être représentés par des formules analogues; cette hypothèse nous a conduits à la formule que nous lui avons assignée; mais, de même que l'on peut, en chimie minérale, attribuer aux sels plusieurs formules, de même on a pu représenter les composés de la chimie organique par diverses formules dont chacune met en évidence tel ou tel mode de synthèse ou telle propriété. Les deux seuls systèmes de formules *rationnelles* employés aujourd'hui sont les formules typiques de Gehrardt fondées principalement sur la loi des substitutions, et les formules génératrices de M. Berthelot, basées principalement sur les réactions d'addition.

60. Formules typiques. — La première idée des formules typiques revient à Dumas, qui, à la suite de ses travaux sur les acides chloracétiques, considérant l'analogie très grande qui existe entre l'acide acétique et ses dérivés chlorés, les considéra tous deux comme construits sur le même type.

Laurent compara de même à l'eau certains oxydes minéraux et organiques, tels que la potasse, l'oxyde de potassium, l'alcool, l'éther, représentant tous ces corps par les formules suivantes :

Eau.	OHH.
Potasse.	OKH.
Oxide de potassium.	OKK.
Alcool..	OEtH (1).
Ether.	OEtEt.

(1) Et représentait le radical éthyle.

Williamson fit rentrer dans le type eau les acides minéraux et organiques, les sels, les éthers. Würtz, lors de sa découverte des ammoniaques composées, considérant l'analogie si grande qui existe entre elles et l'ammoniaque ordinaire, proposa de créer de même un type ammoniaque.

Toutes ces notions étaient éparses, lorsque Gehrardt, généralisant tous les faits connus, admit que l'on pouvait rapporter tous les composés minéraux et organiques à quatre types principaux : l'hydrogène, l'acide chlorhydrique, l'eau et l'ammoniaque.

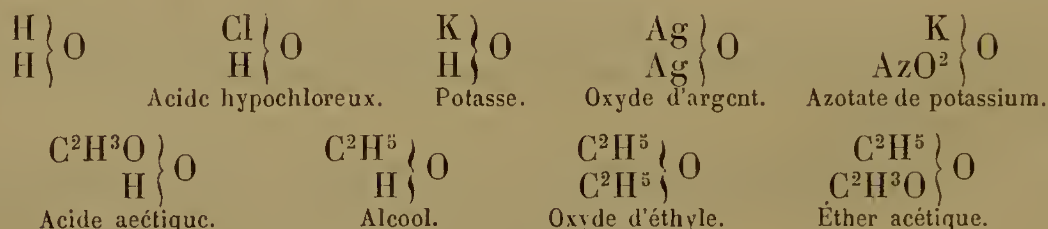
Le type *hydrogène* contenait tous les corps simples, les divers hydrocarbures, les aldéhydes.



Le type *acide chlorhydrique* (1) comprenait les divers hydracides, les chlorures, bromures minéraux et organiques.



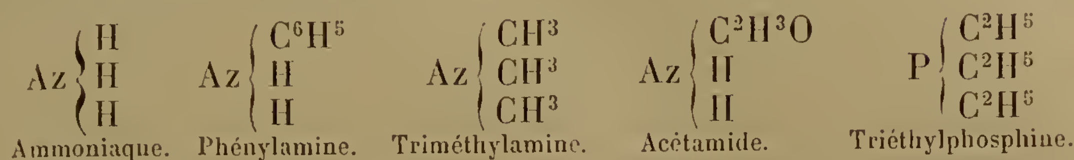
Le type *eau* comprenait la majeure partie des corps de la chimie, tant minérale qu'organique, les acides oxygénés, les oxydes, les alcools, les sels, les éthers.



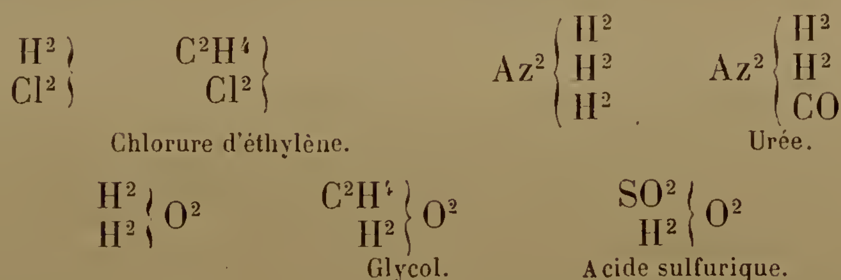
Cette classification rapprochait les uns des autres des corps aussi dissemblables que les acides, les bases et les sels, tandis qu'elle séparait les acides proprement dits des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, relégués dans une classe spéciale.

(1) Il est à remarquer que les types acide chlorhydrique et hydrogène se confondent, car l'acide chlorhydrique peut être envisagé comme de l'hydrure de chlore, et rentrer à ce titre dans le type hydrogène. Au fond, la théorie des types n'était que le premier pas vers la connaissance de l'atomicité, et nous pouvons dire que les types hydrogène et acide chlorhydrique sont monatomiques, le type eau diatomique, le type ammoniaque est triatomique. La théorie des types eût conduit rapidement à la connaissance de l'atomicité, si elle n'eût été compliquée de la théorie des types condensés, qui est venue masquer cette loi si simple de l'atomicité.

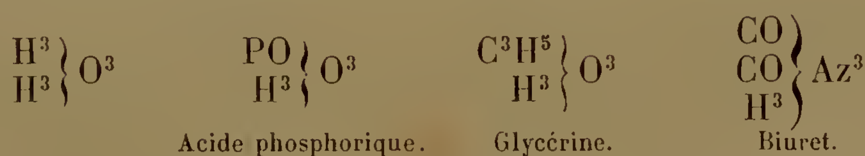
Le type *ammoniaque* renfermait les ammoniaques composées, les amides, les alcaloïdes et les corps qui dérivent de l'hydrogène phosphoré ou arsénié.



61. — La théorie des types, telle que nous venons de l'exposer, ne suffisait plus à rendre compte des réactions des acides polybasiques étudiés par Graham, Würtz, Liebig, ni des alcools polyatomiques découverts par M. Berthelot et par Würtz. Williamson proposa d'envisager ces composés comme dérivant de deux ou plusieurs molécules d'eau où un certain nombre d'atomes d'hydrogène seraient remplacés par des radicaux polyatomiques. L'acide sulfurique, le glycol, le chlorure d'éthylène, l'urée, correspondent à deux molécules d'eau, d'acide chlorhydrique, d'ammoniaque condensées.



L'acide phosphorique, la glycérine, le biuret dérivaient au contraire de la réunion de 3 molécules.



Ajoutons enfin qu'un même composé pouvait appartenir à deux types différents, constituant alors un type mixte. Telle est la monochlorhydrine de la glycérine, appartenant au type eau deux fois condensé et au type acide chlorhydrique, tel est le glycocolle qui dérive à la fois du type eau et du type ammoniaque.



62. — Les formules typiques font ressortir dans la molécule

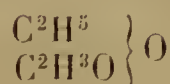
l'existence de groupements d'atomes qui se conservent intacts dans les diverses réactions dont le composé est susceptible. Ce sont donc les doubles décompositions qui mettent en évidence ces *radicaux*, dont la plupart nous sont inconnus à l'état de liberté, et nous le seront toujours; ils constituent, si l'on veut me permettre une comparaison, les syllabes, n'ayant aucun sens par elles-mêmes, mais dont l'ensemble constitue le mot proposé. Ces formules ne réalisent donc qu'une partie du problème beaucoup plus vaste de la constitution des substances organiques. Elles ont néanmoins conservé encore aujourd'hui toute leur valeur, et sont fréquemment employées lorsque l'on veut mettre en évidence dans un composé l'existence de tel groupement d'atomes. Elles sont même uniquement adoptées par certains chimistes qui ont gardé la notation en équivalents. Le grand mérite de la théorie des types est d'avoir groupé toutes les substances minérales et organiques dans un cadre très simple, d'avoir renversé les barrières que l'usage avait établies entre la chimie minérale et la chimie organique, et enfin d'avoir été le premier pas fait vers les formules de constitution.

63. — Cependant, tout en reconnaissant l'utilité des formules typiques et le rôle important qu'elles ont joué dans l'histoire de la chimie, nous devons signaler leurs côtés faibles. Elles ne sont pas propres à représenter toutes les réactions d'un corps; elles n'expriment que les doubles décompositions qui n'altèrent pas les radicaux qu'elles mettent en évidence; elles ne donnent aucun renseignement sur les décompositions profondes qu'ils peuvent subir, et n'indiquent pas d'une façon suffisante les synthèses qui peuvent leur donner naissance. Elles ont, au moins pour les débutants, l'inconvénient d'apprendre à raisonner sur des radicaux fictifs que l'on s'habitue à considérer comme des corps réels; enfin, reproche plus grave, la notation typique pousse souvent à l'excès la recherche des analogies, façonne la totalité des corps sur le moule de trois ou quatre substances, et néglige souvent les différences qui peuvent exister entre les corps les plus dissemblables.

64. Équations génératrices. — Ces considérations ont amené quelques chimistes à se servir de formules qui expriment la formation des composés par voie d'addition. Telles sont les formules génératrices de M. Berthelot. A la place des restes fictifs que la théorie des types accumule dans ses formules, les *équations génératrices* ne renferment que les corps réels qui donnent

naissance au composé; elles constituent ainsi une *équation complète* de la synthèse.

Ainsi, dans la théorie des types, l'éther acétique est représenté par la formule



$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O$$

formule qui renferme deux radicaux hypothétiques, l'*éthyle* et l'*acétyle*, et qui ne rend nullement compte de la genèse du composé.

M. Berthelot, pour représenter un corps, envisage toujours les générateurs les plus prochains du dit composé. Il représente donc l'éther acétique que nous avons pris comme exemple par son équation génératrice.



$$C^2H^6O + C^2H^4O^2 - H^2O$$

Cependant, comme une pareille équation serait la plupart du temps embarrassante, et que la formule brute ne donne aucun renseignement sur la nature du composé, M. Berthelot substitue aux formules brutes des formules plus simples que l'équation génératrice, mais où entre alors une part d'hypothèse, et qui n'ont d'autre but que de rappeler cette équation ou ces équations génératrices; car de même qu'un corps possède plusieurs formules rationnelles, il peut avoir plusieurs équations génératrices.

65. — Dans l'établissement des formules rationnelles de M. Berthelot il y a deux cas à considérer :

1° *Réactions de substitution.* — L'un des générateurs est envisagé comme un type actuel au sein duquel on remplace le corps réel qui s'élimine par l'autre corps réel qui entre en réaction.

Exemple : Si dans l'éthane C^2H^6 on remplace H^2, corps réel, par un égal volume d'eau on a l'alcool, $C^2H^4\ (H^2O)$, dans lequel C^2H^4 et H^2O sont des corps réels.

Par des substitutions analogues on obtient :

L'Ether chlorhydrique	$C^2H^4(HCl)$
L'Acide acétique................	$C^2H^4(O^2)$
L'Ether acétique	$C^2H^4(C^2H^4O^2)$
La liqueur des Hollandais......	$C^2H^4(Cl^2)$
L'Ethylamine..................	$C^2H^4(AzH^3)$

De même pour les carbures. Si dans le méthane CH^4 on remplace H^2 par un volume égal de méthane on obtient $CH^2\ (CH^4)$, l'Ethane.

2° *Réactions d'addition.* — Dans les formules précédentes la saturation reste la même, du moins quand les substitutions ont lieu à volumes égaux, mais il arrive souvent qu'un principe perd certains éléments sans substitution. Quand la condensation du carbone demeure la même dans le composé résultant, ce composé est dit incomplet. Un tel composé est apte à se combiner par addition soit avec l'élément éliminé, soit avec un volume gazeux égal de divers autres éléments.

Ainsi, par perte d'hydrogène, l'éthane C^2H^6 peut donner naissance à l'éthylène C^2H^4 (—), et à l'acétylène C^2H^2(—) (—).

Inversement par addition, l'acétylène se combine à l'hydrogène pour donner d'abord C^2H^4 (—) puis C^2H^6.

Au lieu d'hydrogène, ces carbures incomplets peuvent fixer d'autres éléments. On a ainsi :

$C^2H^2(HI)(HI)$	Biiodhydrate d'acétylène.
$C^2H^4(Cl^2)$	Bichlorure d'éthylène.
$C^2H^4(H^2O)$	Hydrate d'éthylène ou alcool.
$C^2H^4(O^2)$	Acide acétique.
$C^2H^4(SO^4H^2)$	Acide éthyl sulfurique.

Mais à côté des avantages qu'elles doivent à leur simplicité, ces formules présentent de sérieux inconvénients.

1° Il n'est pas toujours possible de ne faire entrer que des corps réels dans les formules. Ainsi les formules de la méthylamine $CH^2(AzH^3)$, de l'alcool méthylique $CH^2(H^2O)$, supposent l'existence du méthylène CH^2 qui n'a jusqu'à présent jamais pu être isolé.

2° On ne peut pas faire dériver de la benzine par substitution les composés de la série aromatique dont l'atomicité ou la basicité est supérieure à trois.

3° Enfin il est impossible, avec ces formules, d'exprimer tous les cas d'isomérie. Au contraire, par suite de l'obligation que l'on s'impose de représenter par des formules rationnelles les diverses équations génératrices d'un corps, on est amené à représenter un même corps par plusieurs formules.

Ainsi le corps $C^2H^4Cl^2$ peut être obtenu de plusieurs manières.

Quand il résulte de l'action du chlore sur l'éthylène on l'appelle bichlorure d'éthylène et on le représente par C^2H^4 (Cl^2).

Quand il résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acétylène, on le nomme bichlorhydrate d'acétylène et on le représente par la formule C^2H^2 (HCl)(HCl).

Enfin quand il résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur le glycol, on le nomme dichlorhydrine du glycol et on le représente par la même formule C^2H^2 (HCl) (HCl).

66. Formules de constitution. — Cependant, l'étude plus approfondie des principes organiques vint bientôt montrer que les formules rationnelles, tout en mettant en évidence certains groupements, sont insuffisantes pour rendre compte des différenciations qui atteignent les radicaux eux-mêmes, de façon que la même formule rationnelle appartient à plusieurs composés différents.

Ainsi, nous avons vu que la même formule brute



$$C^7H^{14}O$$

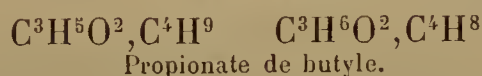
exprime indifféremment deux composés, l'acétate d'amyle et le propionate de butyle, exprimés par les formules rationnelles

NOTATION TYPIQUE : ÉQUATION GÉNÉRATRICE :



$C^2H^3O^2,C^5H^{11}$ $C^2H^4O^2,C^5H^{10}$

Acétate d'amyle.



$C^3H^5O^2,C^4H^9$ $C^3H^6O^2,C^4H^8$

Propionate de butyle.

Or chacune de ces formules s'applique à plusieurs composés. A chacune, correspondent deux éthers, différents par leurs propriétés physiques, ainsi que l'indique le tableau suivant :

		Densités :	Points d'ébullition :
Acétate d'amyle	α	0,896	149°
	β	0,884	138°
Propionate de butyle	α	0,883	146°
	β	0,893	135°

Les formules, dites de constitution, ont précisément pour but de combler cette lacune, et d'arriver à rendre compte de toutes les isoméries, des modes de formation et de dédoublement. Elles se fondent principalement sur l'*atomicité* ou pouvoir de saturation des radicaux ou des éléments.

Les travaux de Frankland, de Cahours, de Kolbe, de Würtz, de Kékulé, vinrent peu à peu mettre en évidence le rôle de l'atomicité. On se rendit compte que, seuls, les composés saturés arrivent à un état d'équilibre moléculaire stable, que le pouvoir de saturation des radicaux, que l'on avait d'abord déduit de simples

analogies, est une propriété qui leur est inhérente et qui découle nécessairement du pouvoir de saturation de leurs atomes constitutifs. On exprima ces relations nouvelles par des formules plus développées, et, tout en admettant l'influence réciproque qu'exercent les uns sur les autres les atomes d'une molécule, on mit en évidence celles de ces influences auxquelles l'observation avait reconnu un caractère plus direct et plus intime.

67. — Il est indispensable de bien se rendre compte que ces formules, dites *de constitution*, tout en servant d'expression graphique à certaines relations entre atomes, n'ont pas la prétention de représenter la structure vraie de la molécule. Pour connaître cette structure, il faudrait déterminer les positions relatives de chacun des atomes, leurs forces vives, leurs mouvements propres, enfin la nature exacte des forces qui s'exercent entre elles, tant en vertu de leurs actions réciproques, que de la réaction du milieu éthéré qui les enveloppe. Une certaine partie de ces quantités a été définie par l'expérience, et c'est cette partie seule que nos formules cherchent à exprimer.

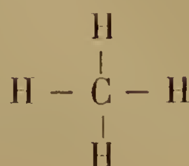
En résumé, la notation nouvelle n'est qu'un système régulier et conséquent de conventions logiques, fondé sur la saturation réciproque des éléments ; elle offre sur toutes les autres cet avantage de rappeler immédiatement les synthèses et les propriétés de chaque corps, et de permettre d'en prévoir un grand nombre de nouvelles, et elle a affirmé sa supériorité sur toutes celles connues jusqu'à ce jour par le nombre considérable de découvertes qu'elle a suscitées.

Nous allons montrer par un exemple comment on a pu arriver à la connaissance des groupements atomiques dans la molécule.

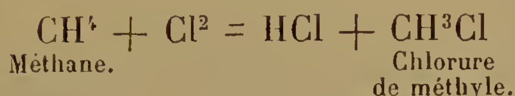
68. — L'hydrocarbure le plus simple que nous connaissions, le seul qui ne renferme qu'un seul atome de carbone, est le gaz des marais ou méthane CH^4. Ce corps est *saturé*, c'est-à-dire qu'il ne peut donner aucun produit par *addition* directe ; les réactifs qui le modifient le transforment uniquement en produits de substitution. Ce composé ne renfermant que quatre atomes d'hydrogène monatomiques (1) et un atome de carbone, nous considére-

(1) L'hydrogène est monatomique, puisqu'il n'existe pas de corps simples dont plusieurs volumes s'unissent à un seul volume d'hydrogène pour former un composé stable.

rons les quatre atomes d'hydrogène comme unis par l'atome de carbone, et nous représenterons le méthane par le schéma

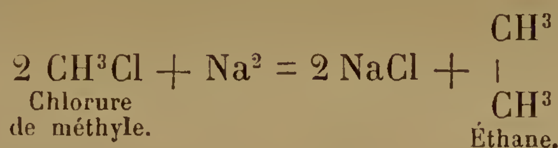


Le chlore réagit sur le méthane d'après l'équation

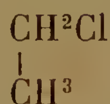


et le chlorure de méthyle est du méthane dont un atome d'hydrogène est remplacé par du chlore.

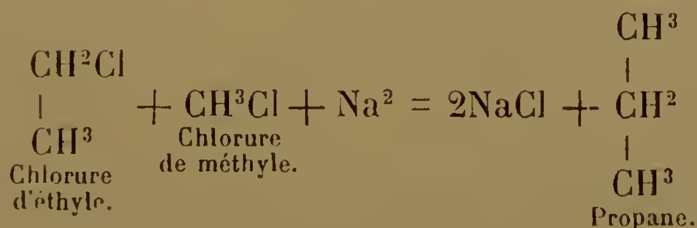
Le sodium réagit sur le chlorure de méthyle en donnant un nouvel hydrocarbure, l'*éthane*, d'après l'équation :



D'après son mode de formation, on voit que ce composé représente du méthane dont un atome d'hydrogène est remplacé par un groupe CH^3, et que chaque atome de carbone y est tétratomique comme dans le méthane lui-même. Or cet éthane est un gaz, de propriétés et de réactions comparables à celles du gaz des marais; le chlore le transformera de même en un chlorure, le *chlorure d'éthyle*

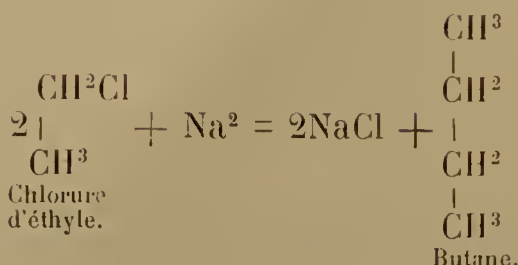


et, si l'on vient à traiter par le sodium un mélange de chlorures de méthyle et d'éthyle, la réaction sera représentée par l'équation :



L'hydrocarbure ainsi obtenu, le *propane* a encore une constitution bien définie par son mode même de formation.

Le chlorure d'éthyle traité seul par le sodium fournirait, par une réaction analogue, le *butane*



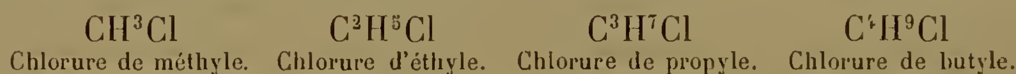
et ainsi de suite.

69. Homologie. — Tous les hydrocarbures ainsi obtenus ont des propriétés chimiques absolument semblables, et des propriétés physiques très voisines; leur composition possède cette relation simple que chacun d'eux diffère du suivant par un terme constant CH^2, ainsi que le montrent leurs formules brutes



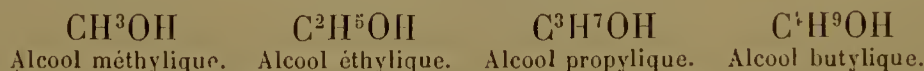
On dit qu'ils forment une *série homologue.*

Une série homologue est donc formée de corps différant entre eux de CH^2, et dont les propriétés physiques et chimiques présentent les plus grandes analogies. Ainsi les chlorures de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle



forment également une série homologue,

Chacun de ces chlorures peut, dans des conditions convenables, échanger son chlore contre de l'oxhydryle OH. On obtiendra ainsi une série d'alcools homologues



Traités par l'ammoniaque, ces mêmes chlorures donneront naissance à des ammoniaques composées semblables entre elles et formant la série homologue :



De même, les alcools obtenus plus haut donneront, par l'action des oxydants, une série d'acides homologues :



L'analogie de propriétés et de réactions qui, d'après la définition, doit exister entre les composés homologues, entraîne la similitude et par suite l'homologie de tous leurs dérivés.

70. — Si maintenant nous comparons les propriétés des divers corps dont nous venons de nous occuper avec leur composition chimique, nous voyons que, les corps d'une même série homologues étant comparables quel que soit le nombre d'atomes de carbone qu'ils renferment, c'est le groupe additionnel qui semble imprimer au corps ses propriétés caractéristiques. On lui donne le nom de *groupe fonctionnel*, pour rappeler que c'est de lui que dépendent les réactions du corps, que c'est lui qui en détermine la *fonction*.

71. — Est-ce à dire que le nombre des atomes de carbone d'un composé n'influe pas sur ses propriétés? Si nous prenons comme exemple le propane, nous pourrons le transformer facilement en chlorure de propyle, alcool propylique, propylamine, aldéhyde et acide propioniques, tous composés renfermant trois atomes de carbone unis de la même façon, tandis que nous ne passerons que très difficilement du propane à l'éthane ou au butane, malgré la très grande analogie de propriétés que ces corps possèdent avec le propane. L'union de ces trois atomes de carbone constitue le *noyau* de la molécule, autour duquel viennent se fixer les groupes fonctionnels. Si maintenant on réfléchit à l'affinité si puissante du carbone pour le carbone, à sa faible affinité pour les autres corps, il devient évident que le noyau, formé d'atomes de carbone unis entre eux, se prêtera difficilement à toute modification, c'est-à-dire aux réactions chimiques, tandis que le groupe fonctionnel, faiblement uni au reste de la molécule, sera susceptible de subir des doubles décompositions qui imprimeront au corps ses réactions caractéristiques.

72. — C'est donc la fonction qui servira de base à la classification, chaque fois que l'on voudra étudier d'une façon générale, et pour ainsi dire abstraite, les composés de la chimie organique. Le noyau a au contraire une influence prépondérante lorsque l'on veut décrire les procédés de préparation, et la façon dont les corps dérivent les uns des autres. La classification d'après les noyaux donne peut-être de la chimie organique une idée moins simple et moins élégante que celle que l'on base sur les groupements fonctionnels; mais cet inconvénient est compensé et au

delà par la précision des notions que l'on acquiert et par la connaissance des relations exactes entre les différents corps. Aussi l'adopterons-nous pour cet ouvrage.

Mais avant d'aborder l'étude détaillée des différents corps de la chimie organique, nous allons exposer avec quelques détails les généralités relatives aux noyaux et aux principales fonctions.

NOYAUX.

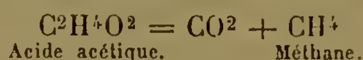
73. — Nous avons, par définition, appelé *noyaux* des groupes d'atomes intimement liés entre eux, restant inattaqués dans la plupart des réactions que le corps peut subir (1), et auxquels viennent se réunir les groupes fonctionnels.

On remarquera que cette définition ressemble beaucoup à celle des radicaux dont elle diffère cependant. Ainsi le phénol C^6H^5 (OH) et la pyrocatéchine C^6H^4 $(OH)^2$ renferment tous deux le même noyau, tandis que le premier renferme le radical phényle C^6H^5 et le second le radical phénylène C^6H^4.

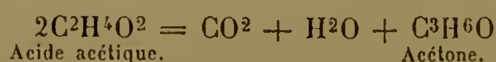
Les atomes qui constituent le noyau sont habituellement des atomes de carbone. Mais lorsque d'autres atomes leur sont intimement unis, nous les considérerons comme faisant partie du noyau. Tel est l'azote dans la pyridine ou dans l'indol, le soufre dans le thiophène, l'oxygène dans le furfurane.

74. — Nous avons vu § 68 un premier exemple de synthèse de noyau, et nous nous sommes intentionnellement arrêtés à l'action du chlore sur le propane, troisième terme de la série ; nous allons y revenir actuellement. Dans le méthane, dans l'éthane, il y avait symétrie parfaite de la molécule ; rien dans la formule ne nous permettait de différencier les uns des autres les divers atomes d'hydrogène ; et, de fait, on ne connaît qu'un seul chlorure de

(1) Il est à remarquer que cette définition ne saurait être absolue. Bien que l'acide acétique ou son sel de calcium puisse donner à la distillation sèche soit du méthane, soit de l'acétone qui renferment, l'un un seul atome de carbone, et l'autre trois,



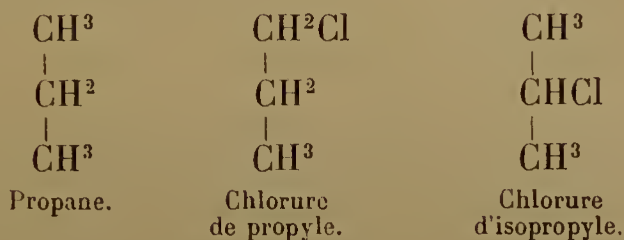
$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} = CO^2 + \underset{\text{Méthane.}}{CH^4}$$



$$\underset{\text{Acide acétique.}}{2C^2H^4O^2} = CO^2 + H^2O + \underset{\text{Acétone.}}{C^3H^6O}$$

nous admettons dans l'acide acétique l'existence d'un noyau de deux atomes de carbone parce que, dans le plus grand nombre des réactions de l'acide acétique, ces atomes ne se séparent pas.

méthyle, qu'un seul chlorure d'éthyle. Dans le propane, au contraire, un atome de carbone est en relation avec les deux autres, tandis que chacun de ceux-ci n'est uni qu'à un seul atome de carbone. On pourra donc obtenir des composés différents suivant que la substitution portera sur un atome d'hydrogène du groupe CH^2 ou de l'un des groupes CH^3, et l'expérience prouve que l'action du chlore sur le propane fournit deux chlorures C^3H^7Cl différents



Or, non seulement ces composés diffèrent dans leurs propriétés physiques (le premier bout à 46°; sa densité est 0,915; le second bout à 37°; sa densité est 0,874), mais cette différenciation va se continuer dans toute la série des composés qu'ils engendreront.

On désigne sous le nom d'*isomères* deux corps qui possèdent la même formule brute, et dont les propriétés diffèrent; or l'exemple précédent nous montre que l'isomérie tient à une différence de groupement des atomes dans la molécule.

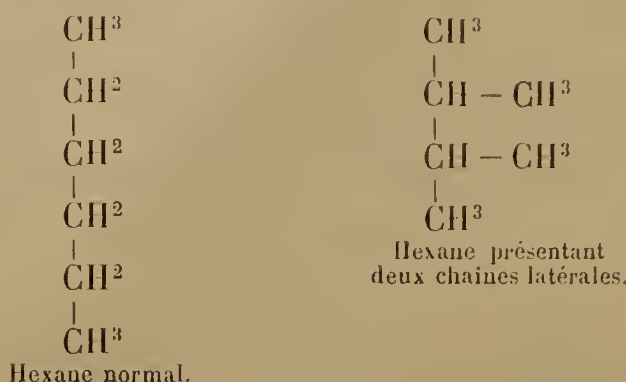
75. — Nous savons (§ 68), dans un tel composé, remplacer un atome de chlore par un groupe CH^3. Les deux chlorures précédents, traités par le chlorure de méthyle et le sodium, nous donneront deux butanes isomères.



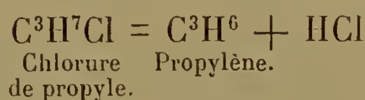
Dans ces composés, l'isomérie porte, non plus sur la façon dont les groupes fonctionnels sont reliés au noyau, mais bien sur ce noyau lui-même.

On désigne sous le nom de *composés normaux* ceux où chaque atome de carbone est uni au plus à deux atomes de carbone. On dit encore que ces composés contiennent une *chaîne longue*, tandis que l'on désigne sous le nom de *chaînes latérales* ces

groupements carbonés qui viennent pour ainsi dire se greffer sur la chaîne principale



76. — Nous avons dit plus haut que les corps isomères donnaient naissance à des séries de dérivés parallèles, et que l'isomérie se maintenait dans tous ces composés. Il n'en est pas toujours ainsi, et l'on voit des transpositions s'opérer, soit à la température ordinaire (transformation des composés diazoïques en azoïques), soit, plus souvent, à une température élevée. Ainsi, lorsque l'on chauffe à 300° du chlorure de propyle, il est transformé partiellement en chlorure d'isopropyle. Sous l'influence de cette température élevée, le chlorure de propyle s'est décomposé en propylène et acide chlorhydrique, d'après l'équation :

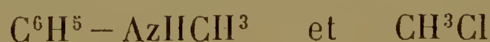


qui se sont unis par le refroidissement en reproduisant, non le chlorure de propyle, mais son isomère, le chlorure d'isopropyle.

De même, lorsque l'on chauffe à 250° le chlorhydrate de diméthylaniline



il se dédouble en chlorure de méthyle et méthylaniline



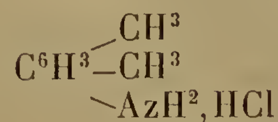
qui se combinent en donnant du chlorhydrate de méthyltoluidine.



Celui-ci subit à son tour une décomposition analogue en chlorure de méthyle et toluidine

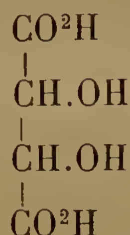


dont la combinaison fournit finalement le chlorhydrate de xylidine.



Finalement, les deux groupes CH^3 unis à l'azote dans la diméthylaniline sont maintenant unis au carbone dans la xylidine. Ce sont de semblables transpositions que l'on désigne sous le nom de *migrations d'atomes;* nous voyons par les exemples qui précèdent qu'elles sont dues à des décompositions suivies de recompositions.

77. — Il est encore d'autres cas d'isomérie qui ne peuvent être interprétés au moyen des notions qui précèdent, et qui nous amènent à partir des tentatives faites pour rechercher l'orientation des atomes dans la molécule. Telle est l'isomérie des divers acides tartriques. On connaît en effet quatre acides ayant pour constitution :



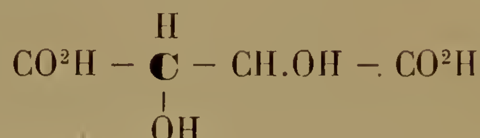
Ces acides présentent de légères différences dans les solubilités de leurs sels, mais leur principal caractère distinctif est leur pouvoir rotatoire. L'un dévie à droite la lumière polarisée : c'est l'*acide tartrique droit*. Le second la dévie à gauche : *acide tartrique gauche*.

Le troisième, l'*acide racémique*, est sans action sur la lumière polarisée ; c'est une combinaison à parties égales d'acide tartrique droit et d'acide tartrique gauche ; il peut facilement être dédoublé en ses composants. Enfin le dernier, ou acide tartrique inactif, ne dévie pas la lumière polarisée et n'est pas dédoublable.

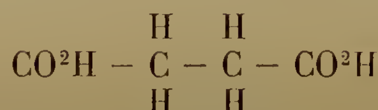
Les travaux de Biot, Delafosse, Pasteur, ont montré que le pouvoir rotatoire des cristaux tient à la dissymétrie de la forme cristalline.

Cette explication, ne pouvant s'appliquer aux substances liquides, Lebel et Van t'hoff ont supposé que la dissymétrie existait dans le groupement des atomes lui-même, et voici comment ils ont établi leur raisonnement : L'expérience nous a montré qu'il n'existe qu'un seul dérivé monosubstitué du gaz des marais ; les 4 atomes d'hydrogène y sont donc identiques, et nous

pouvons le représenter comme formant un tétraèdre régulier (1) dont le centre serait occupé par le carbone, et les sommets par les atomes d'hydrogène. Les composés substitués du gaz des marais présenteront un plan de symétrie toutes les fois que les quatre sommets ne seront pas occupés par des corps ou des groupes différents. Or ils ont remarqué que tous les composés doués du pouvoir rotatoire présentaient au moins un atome de carbone asymétrique, c'est-à-dire avec ses 4 atomicités occupées par des corps différents. Tel est le cas de l'acide tartrique, qui présente un (et même deux) atomes de carbone asymétriques.



Au contraire, l'acide succinique dont il dérive



ne présente pas d'atome de carbone asymétrique ni de pouvoir rotatoire.

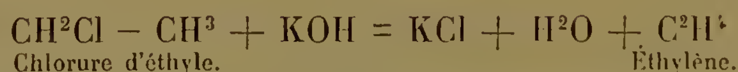
Cette théorie permet de prévoir le pouvoir rotatoire pour un grand nombre de corps connus et qui cependant ne le présentent pas. M. Lebel admet que ces composés sont analogues à l'acide racémique, c'est-à-dire des combinaisons du corps droit et du corps gauche ; et guidé par sa théorie, il a pu ainsi préparer un alcool amylique dextrogyre, un propylglycol lévogyre, etc.

78. — Dans les synthèses de noyaux organiques que nous avons étudiées jusqu'ici, nous avons vu que les atomes de carbone échangeaient entre eux une seule affinité. Tel est le chlorure d'éthyle.



$$CH^2Cl — CH^3$$

La potasse bouillante lui enlève de l'acide chlorhydrique d'après l'équation :



$$\underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{CH^2Cl - CH^3} + KOH = KCl + H^2O + \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4}$$

(1) Il faut remarquer que cette supposition n'entraîne pas que telle est la disposition *réelle* des atomes dans la molécule ; c'est seulement une disposition graphique destinée à mettre en évidence les cas où un corps de formule donnée présentera le pouvoir rotatoire.

Nous pouvons concevoir, pour l'éthylène ainsi formé, deux constitutions différentes; ou bien les deux affinités devenues libres par le départ de l'atome de chlore et celui d'hydrogène restent indépendantes, ou bien elles se réunissent entre elles.



La thermochimie permettra probablement de résoudre cette question, mais il est aujourd'hui fort difficile de se prononcer entre ces deux formules (1).

Mais, quelle que soit celle que l'on choisisse, il faut remarquer que, tandis que la réunion de deux atomes de carbone par la première affinité est très stable, l'échange des deux autres affinités le serait beaucoup moins, car ces corps fixent facilement du chlore, du brome, des acides, souvent même de l'oxygène.

L'échange d'une seconde affinité entre deux atomes de carbone ne s'accompagne donc pas de ce caractère fondamental du noyau, la stabilité. Aussi admettrons-nous que le noyau est le même dans l'éthylène et dans le chlorure d'éthyle et nous étudierons avec les différentes fonctions le caractère de composé non saturé, ce qui a encore l'avantage de ne rien préjuger sur la formule définitive à attribuer à ces composés.

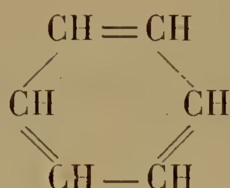
79. — Tous les noyaux que nous avons étudiés jusqu'à présent rentraient dans la formule générale C^nX^{2n+2}, X représentant le nombre d'affinités disponibles. Mais il est des corps qui correspondent à des types différents ; tels sont, par exemple, la benzine C^6H^6, la naphtaline $C^{10}H^8$, l'anthracène $C^{14}H^{10}$.

Tous ces composés paraissent saturés, c'est-à-dire qu'ils ne forment pas facilement de produits d'addition, mais donnent naissance à de nombreux produits de substitution correspondant au même type qu'eux.

Il faut donc admettre ici que les atomes de carbone échangent entre eux plusieurs affinités et que cette union est stable, et,

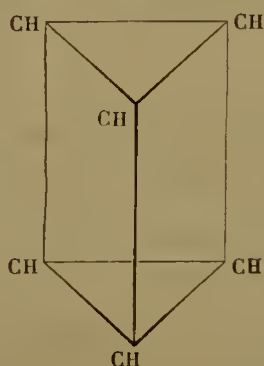
(1) Nous avons adopté, conformément aux idées reçues, la seconde formule dans le cours de cet ouvrage; cependant certains faits, tels que l'existence de l'oxyde de carbone CO, des acides maléique et fumarique isomères ainsi que de leurs homologues supérieurs, semblent militer en faveur des affinités libres. Il est bon du reste de remarquer cette inconséquence d'appeler ces composés *non saturés*, tandis que l'on écrit que chaque atome a ses affinités satisfaites.

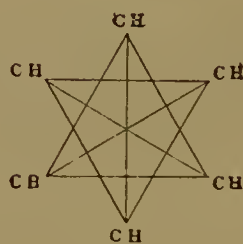
bien que nous n'ayons pas l'intention de faire ici l'étude détaillée du noyau aromatique, nous allons montrer comment on est arrivé aux diverses formules qu'on lui a attribuées. Ladenburg et Wroblewsky ont montré que les différents atomes de carbone de la benzine d'une part, et que ceux d'hydrogène de l'autre, étaient identiques entre eux. Ceci exclut absolument l'idée d'une chaîne longue telle que celles que nous avons vues, dans lesquelles tous les atomes de carbone ne peuvent être semblables. Kékulé avait déjà proposé dès 1866 la formule suivante pour la benzine :



On voit que chaque atome de carbone échange trois affinités avec deux atomes de carbone et que la dernière est satisfaite par un atome d'hydrogène.

On peut encore supposer que chaque atome de carbone est uni, non plus à deux, mais à trois atomes de carbone, et représenter la benzine par l'un des deux schémas :





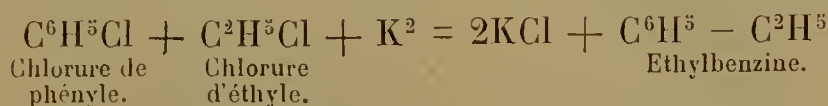
Ladenburg (1869).

Mais quelle que soit la formule que l'on adopte, l'identité des six atomes de carbone nous conduit à supposer que ces six atomes forment une *chaîne fermée*.

80. — Les composés renfermant ce noyau spécial que l'on appelle *noyau aromatique* ont une allure particulière. Ainsi, pour ne prendre qu'un exemple, tandis que le chlorure d'éthyle C^2H^5Cl cédait facilement son chlore à la potasse, soit pour l'échanger contre de l'oxhydrile, soit en perdant de l'acide chlorhydrique, le chlorure de phényle C^6H^5Cl ne perd plus son chlore, même en

présence de potasse fondue, et cette stabilité, qui se rencontre dans tous les chlorures analogues, est due à la présence du noyau aromatique.

81. — Si la potasse est impuissante à lui enlever son chlore, le potassium le lui enlève facilement en présence de chlorure d'éthyle, d'après l'équation :



$$C^6H^5Cl + C^2H^5Cl + K^2 = 2KCl + C^6H^5 - C^2H^5$$

Chlorure de phényle. — Chlorure d'éthyle. — Ethylbenzine.

Et le nouveau composé, l'éthylbenzine, contient encore un noyau aromatique C^6H^5 auquel est venue se joindre une chaîne latérale C^2H^5. Il participera donc à la fois des propriétés des composés aromatiques et des corps à chaîne longue (Fittig).

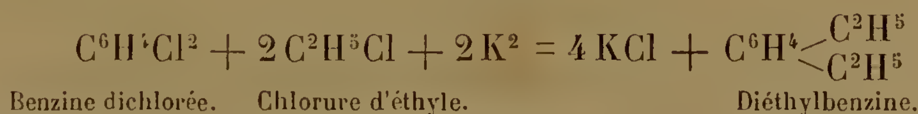
Ainsi l'éthylbenzine donne avec le chlore des dérivés monosubstitués.



$$C^6H^5 - CH^2 - CH^2Cl \quad \text{et} \quad C^6H^4 <^{CH^2 - CH^3}_{Cl}$$

Le premier, renfermant le chlore dans la chaîne latérale, sera comparable au chlorure d'éthyle, faisant les doubles décompositions comme lui, donnant par l'action de la potasse de l'alcool phényléthylique $C^6H^5.CH^2.CH^2OH$ et du cinnamène $C^6H^5.CH{=}CH^2$, tandis que le deuxième est comparable au chlorure de phényle et inattaquable comme lui par la potasse.

82. — Par une réaction analogue, la benzine dichlorée $C^6H^4Cl^2$ fournirait en présence de chlorure d'éthyle une diéthylbenzine renfermant deux chaînes latérales et qui présenterait des propriétés analogues à celles de l'éthylbenzine.

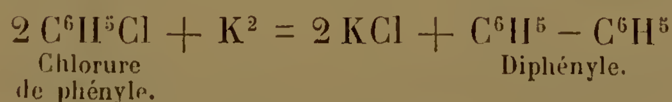


$$C^6H^4Cl^2 + 2\,C^2H^5Cl + 2\,K^2 = 4\,KCl + C^6H^4 <^{C^2H^5}_{C^2H^5}$$

Benzine dichlorée. — Chlorure d'éthyle. — Diéthylbenzine.

L'éthylbenzine, la diéthylbenzine sont des homologues de la benzine et s'y rattachent étroitement ; mais nous pouvons facilement obtenir des corps ayant un noyau plus complexe.

Le potassium réagit sur la benzine monochlorée d'après l'équation :



$$2\,C^6H^5Cl + K^2 = 2\,KCl + C^6H^5 - C^6H^5$$

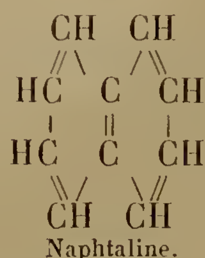
Chlorure de phényle. — Diphényle.

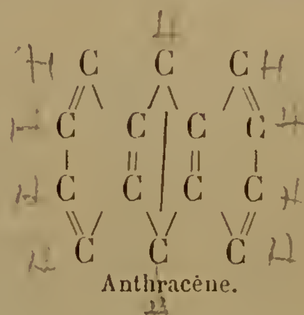
Le corps ainsi produit, le diphényle, n'est plus un homologue de la benzine. Il renferme cependant comme elle le groupe phé-

nyle C^6H^5. Aussi, sans appartenir à la même série, possède-t-il des propriétés très voisines.

83. — Nous avons mentionné, à côté de la benzine, la naphtaline et l'anthracène.

Ces deux corps renferment des noyaux spéciaux, et peuvent être ainsi représentés :

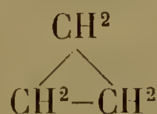

Naphtaline.


Anthracène.

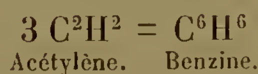
Chacun de ces corps est le point de départ de toute une série de composés homologues auxquels ils impriment leur caractère. Cependant, l'analogie de constitution qui existe entre ces noyaux et celui de la benzine établit de nombreuses relations entre ces deux séries, bien que chacune ait son allure spéciale et ses réactions caractéristiques.

84. — Quels sont les procédés qui vont nous permettre de faire de toutes pièces la synthèse des chaînes fermées ? Il n'existe plus ici de méthode générale, et il est habituellement fort difficile de réunir ensemble les extrémités d'une chaîne d'atomes de carbone.

Lorsque l'on traite par le sodium le bromure de propylène normal $CH^2Br — CH^2 — CH^2Br$, le brome est éliminé, les atomes de carbone se saturent réciproquement en donnant un hydrocarbure, le *triméthylène* auquel on attribue la formule (1) :



M. Berthelot a obtenu la benzine en chauffant fortement l'acétylène C^2H^2.



$$3\,C^2H^2 = C^6H^6$$
Acétylène. Benzine.

La naphtaline se produit lorsque l'on fait passer du phényl-bu-

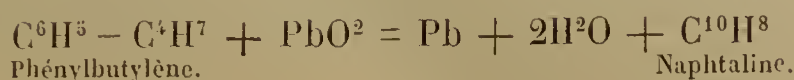
(1) Cet hydrocarbure fixe du brome avec la plus grande facilité en reproduisant le bromure primitif. Aussi peut-on se demander si la formule



$CH^2 — CH^2 — CH^2$

ne lui conviendrait pas mieux.

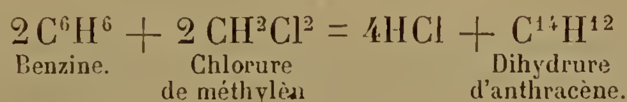
tylène sur de l'oxyde puce de plomb fortement chauffé (Aronheim).



$$C^6H^5 - C^4H^7 + PbO^2 = Pb + 2H^2O + C^{10}H^8$$

Phénylbutylène. Naphtaline.

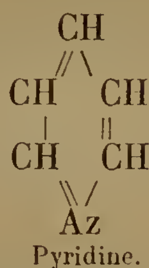
L'anthracène s'obtient dans un grand nombre de réactions. M. Friedel a obtenu son dihydrure (qui renferme le même noyau) en faisant réagir la benzine sur le chlorure de méthylène en présence de chlorure d'aluminium.



$$2\,C^6H^6 + 2\,CH^2Cl^2 = 4HCl + C^{14}H^{12}$$

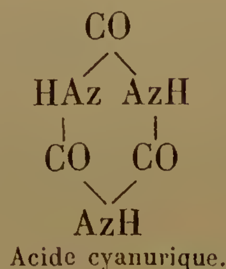
Benzine. Chlorure de méthylène. Dihydrure d'anthracène.

85. — Tous les noyaux que nous avons étudiés jusqu'à présent ne renfermaient que du carbone, mais d'autres éléments peuvent aussi faire partie du noyau. Ainsi un atome d'azote triatomique peut remplacer un groupe CH dans la benzine. Tel est le noyau des composés pyridiques.



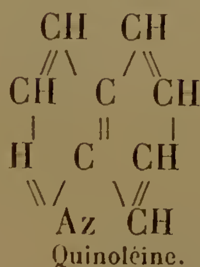
Pyridine.

L'acide cyanurique possède une constitution analogue.

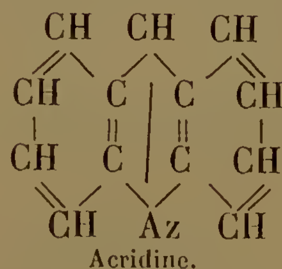


Acide cyanurique.

La quinoléine, l'acridine, peuvent être envisagées comme de la naphtaline ou de l'anthracène dont un groupe CH serait remplacé par un atome d'azote.



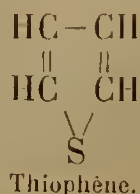
Quinoléine.



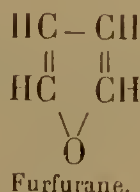
Acridine.

Enfin le soufre et l'oxygène peuvent dans certains cas faire partie du noyau ; ils sont alors intimement unis aux atomes de

carbone et ne peuvent en être séparés par les réactions habituelles. Tel est le cas du thiophène et du furfurane que nous représenterons par les formules :

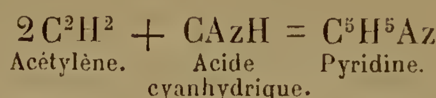


Thiophène.



Furfurane.

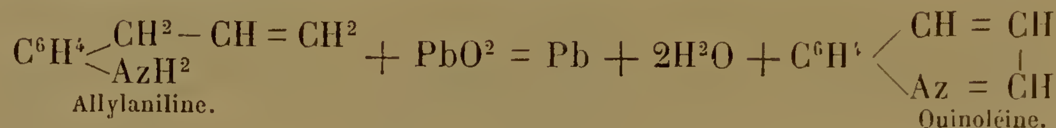
86. — Ces différents noyaux peuvent aussi être obtenus synthétiquement. On obtient la pyridine par une synthèse qui rappelle celle de la benzine en chauffant un mélange d'acétylène et d'acide cyanhydrique (Ramsay)



$$2\,C^2H^2 + CAzH = C^5H^5Az$$

Acétylène. Acide cyanhydrique. Pyridine.

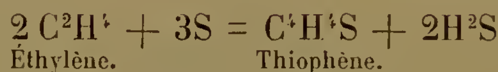
La quinoléine s'obtient en oxydant par l'oxyde puce de plomb l'allylaniline (Baeyer).



$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2 - CH = CH^2 \\ AzH^2 \end{cases} + PbO^2 = Pb + 2H^2O + C^6H^4 \begin{cases} CH = CH \\ | \\ Az = CH \end{cases}$$

Allylaniline. Quinoléine.

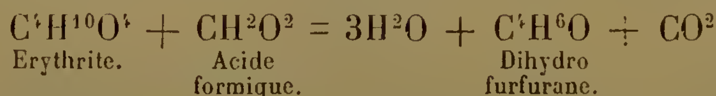
Le thiophène se produit par l'action du soufre fondu sur l'éthylène (V. Meyer).



$$2\,C^2H^4 + 3S = C^4H^4S + 2H^2S$$

Éthylène. Thiophène.

Enfin le furfurane ou son dihydrure prend naissance quand on fait réagir l'acide formique sur l'érythrite (Henninger).



$$C^4H^{10}O^4 + CH^2O^2 = 3H^2O + C^4H^6O + CO^2$$

Erythrite. Acide formique. Dihydro furfurane.

Nous avons vu plus haut (§ 68 et 81) le procédé général dû à Wurtz et Fittig pour introduire des chaînes latérales dans les composés organiques. Nous savons donc maintenant former de toutes pièces les différents noyaux, et nous allons étudier les groupes fonctionnels qui viennent s'y rattacher.

GROUPES FONCTIONNELS.

87. — Les atomes de carbone d'azote groupés dans le noyau fixent par leurs affinités libres des atomes d'hydrogène, de chlore,

d'oxygène, ou des radicaux composés qui sont moins énergiquement retenus dans la molécule et par conséquent sont plus susceptibles de s'échanger et de faire des doubles décompositions. Ce sont ces groupes d'atomes que l'on appelle les groupements fonctionnels. Nous allons les passer rapidement en revue.

88. Hydrocarbures saturés. — Un hydrocarbure est saturé toutes les fois que les affinités libres du noyau sont satisfaites entièrement par de l'hydrogène. Pour s'assurer qu'un hydrocarbure est saturé, on le traite par une petite quantité de brome qui doit conserver la coloration rouge. La définition de la saturation ainsi comprise n'est pas irréprochable ; ainsi nous considérons la benzine, l'anthracène, comme des corps saturés et cependant ils peuvent fixer, difficilement il est vrai, du chlore ou du brome pour donner des composés d'addition.


C^6H^6
Benzine.


$C^6H^6Cl^6$
Hexachlorure de benzine.

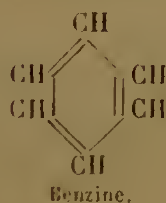
Mais ces composés d'addition sont peu stables, ils perdent facilement de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique pour revenir au type stable de la benzine, et c'est ce qui nous autorise à les considérer comme saturés (1).

89. Classification. — On range habituellement les hydrocarbures saturés en séries homologues, la classification étant fondée sur le rapport entre les nombres des atomes de carbone et d'hydrogène. La première classe comprend les hydrocarbures répondant à la formule générale C^nH^{2n+2}. Les noms de ces hydrocarbures se terminent par la désinence *ane*. Tels sont le méthane CH^4, l'éthane C^2H^6, le propane C^3H^8.

La deuxième classe serait formée par la benzine et ses homologues. Ils ont pour formule générale C^nH^{2n-6}.

La troisième serait celle de la naphtaline C^nH^{2n-12} La suivante serait celle du diphényle $C^{n2}H^{n-14}$, puis viendraient celle de l'anthracène CH^{22n-18} celle du triphénylméthane C^nH^{n2-22}, et ainsi de suite.

(1) Il est du reste à remarquer que la formation de ces produits d'addition entraîne une modification du noyau, ainsi que le montrent les formules



Benzine.



Hexachlorure de benzine.

Cette classification est défectueuse; elle éloigne le diphénylméthane et le triphénylméthane de la benzine avec laquelle ils ont tant d'analogie. Mais la classification fondée sur la décroissance du rapport entre le nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène est encore bien moins acceptable lorsque l'on veut y faire rentrer les hydrocarbures non saturés, comme on le fait souvent. On obtient alors un tableau d'une régularité algébrique parfaite, mais qui laisse entièrement de côté les analogies chimiques.

C^nH^{2n+2}	C^nH^{2n}	C^nH^{2n-2}	C^nH^{2n-4}	C^nH^{2n-6}
CH^4 Méthane.	C^2H^4 Éthylène.	C^2H^2 Acétylène.	C^5H^6 Valylène. $C^{10}H^{16}$ Terpènes.	C^6H^6 Dipropargyle. C^6H^6 Benzine.

C^nH^{2n-8}	C^nH^{2n-10}	C^nH^{2n-12}	C^nH^{2n-14}	C^nH^{2n-16}
C^8H^8 Cinnamène.	C^9H^8 Phénylacétylène.	$C^{10}H^8$ Naphtaline.	$C^{10}H^6$ Phényldiacétylène. $C^{12}H^{10}$ Diphényle. $C^{12}H^{10}$ Éthylène naphtaline.	

On voit que chaque classe renferme les hydrocarbures les plus divers ; c'est ainsi que la benzine et le dipropargyle renfermant, l'un une chaîne longue, l'autre une chaîne fermée, se trouvent côte à côte. De même le phényldiacétylène, le diphényle et l'éthylène naphtaline appartiendraient à un même groupe malgré les différences profondes qui les séparent.

Nous avons donc préféré classer les hydrocarbures d'après la nature même de leur noyau, et voici l'ordre que nous avons adopté :

Hydrocarbures à chaîne longue ou acycliques (série grasse).

Hydrocarbures renfermant un seul groupe benzénique (série de la benzine).

Hydrocarbures renfermant plusieurs groupes benzéniques (séries du diphényle, du diphénylméthane, du dibenzyle, du triphénylméthane, du fluorène, etc.).

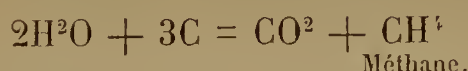
Hydrocarbures de la série de la naphtaline.

Hydrocarbures de la série de l'anthracène.

Enfin les groupes moins importants du phénanthrène, du chrysène, du pyrène, etc.

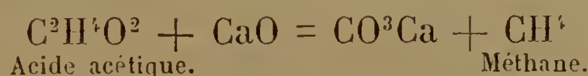
90. Modes de formations. — Ces hydrocarbures étant généralement très stables se produisent facilement dans les réactions pyrogénées. C'est ainsi qu'on les rencontre dans le goudron de houille, dans le gaz d'éclairage, dans le pétrole.

Ils prennent naissance dans l'action au rouge de la vapeur d'eau sur le charbon.

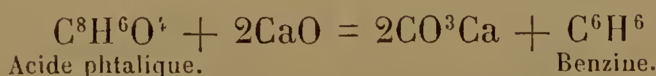


$$2H^2O + 3C = CO^2 + \underset{\text{Méthane.}}{CH^4}$$

Un mode de préparation plus régulier consiste à chauffer un acide saturé avec un excès de chaux. Il se dédouble en acide carbonique et hydrocarbure (Dumas).

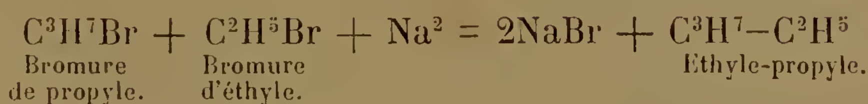


$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + CaO = CO^3Ca + \underset{\text{Méthane.}}{CH^4}$$

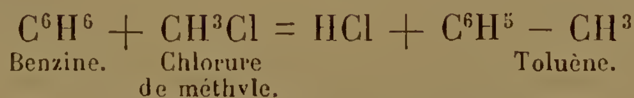


$$\underset{\text{Acide phtalique.}}{C^8H^6O^4} + 2CaO = 2CO^3Ca + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

On peut souvent les obtenir en unissant deux restes d'hydrocarbures plus simples (Würtz).



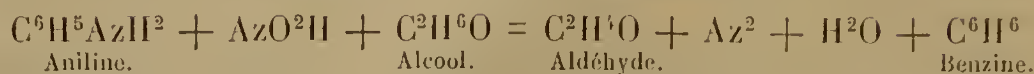
$$\underset{\text{Bromure de propyle.}}{C^3H^7Br} + \underset{\text{Bromure d'éthyle.}}{C^2H^5Br} + Na^2 = 2NaBr + \underset{\text{Éthyle-propyle.}}{C^3H^7-C^2H^5}$$



$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{CH^3Cl} = HCl + \underset{\text{Toluène.}}{C^6H^5-CH^3}$$

Cette dernière réaction, découverte par M. Friedel, ne s'effectue qu'en présence du chlorure d'aluminium, et permet de fixer sur un hydrocarbure cyclique des chaînes latérales. Il est toutefois à remarquer que la réaction n'aurait pas lieu entre l'hydrocarbure à chaîne longue et le dérivé chloré d'un hydrocarbure cyclique. [Friedel et Crafts, *Ann. chim. phys.* (5). T. I, p. 1.]

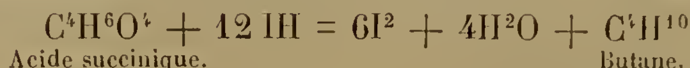
L'acide nitreux réagit sur les amines primaires en présence d'alcool et les transforme en hydrocarbures.



$$C^6H^5AzH^2 + AzO^2H + C^2H^6O = C^2H^4O + Az^2 + H^2O + C^6H^6$$

Aniline. Alcool. Aldéhyde. Benzine.

M. Berthelot a indiqué (*Bull. Soc. chim.*, IX, p. 8, 91, 265) une méthode générale d'hydrogénation des composés organiques qui les transforme dans l'hydrocarbure saturé correspondant. Elle consiste à les chauffer en tubes scellés à 275° avec de l'acide iodhydrique saturé.



$$C^4H^6O^4 + 12\,IH = 6I^2 + 4H^2O + C^4H^{10}$$

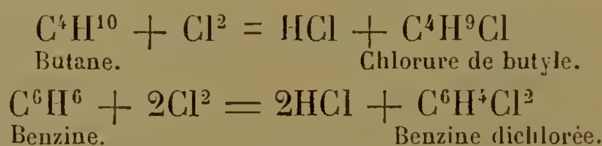
Acide succinique. Butane.

On arrive à un résultat analogue au moins pour les composés aromatiques en les chauffant avec de la poudre de zinc (Zincke).

Cette méthode est très précieuse parce qu'elle permet de ramener des composés complexes à l'hydrocarbure qui leur correspond sur lequel il est ordinairement plus facile d'étudier le groupement des atomes de carbone.

91. Propriétés. — Nous avons déjà dit que les hydrocarbures saturés n'étaient pas susceptibles de réactions d'addition (voir la réserve faite § 88); au contraire les différents atomes d'hydrogène peuvent facilement être substitués par divers groupes.

Le *chlore* attaque facilement les hydrocarbures saturés en donnant des dérivés chlorés qui sont les éthers chlorhydriques des composés hydroxylés correspondants.



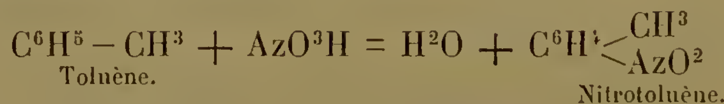
$$C^4H^{10} + Cl^2 = HCl + C^4H^9Cl$$

Butane. Chlorure de butyle.

$$C^6H^6 + 2Cl^2 = 2HCl + C^6H^4Cl^2$$

Benzine. Benzine dichlorée.

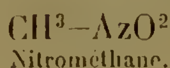
L'*acide azotique* attaque facilement les hydrocarbures cycliques en donnant des dérivés nitrés



$$C^6H^5-CH^3 + AzO^3H = H^2O + C^6H^4{<}^{CH^3}_{AzO^2}$$

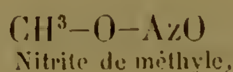
Toluène. Nitrotoluène.

tandis qu'il est à peu près sans action sur les hydrocarbures de la série du méthane. On peut cependant obtenir par voie détournée les dérivés nitrés qui leur correspondent en faisant réagir le nitrite d'argent sur le dérivé chloré de l'hydrocarbure (V. Meyer). Il se forme en même temps un isomère qui est un éther nitreux ainsi que le montrent les deux formules



CH^3-AzO^2

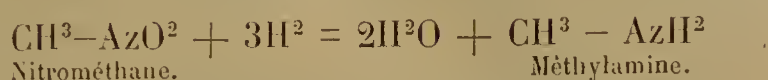
Nitrométhane.



$CH^3-O-AzO$

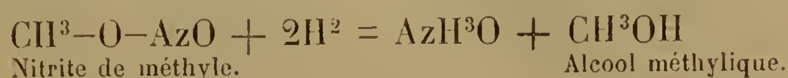
Nitrite de méthyle.

Ainsi les premiers fournissent, par l'action de l'hydrogène naissant, une amine, l'azote restant attaché au carbone, tandis que les seconds se dédoublent en hydroxylamine et un alcool.



$$CH^3{-}AzO^2 + 3H^2 = 2H^2O + CH^3 - AzH^2$$

Nitrométhane. Méthylamine.

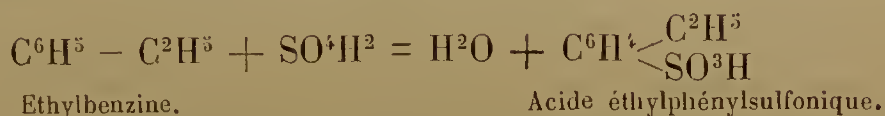


$$CH^3{-}O{-}AzO + 2H^2 = AzH^3O + CH^3OH$$

Nitrite de méthyle. Alcool méthylique.

Les dérivés nitrés sont des composés très importants, soit par eux-mêmes, soit par les amines dont ils constituent le moyen de préparation le plus employé.

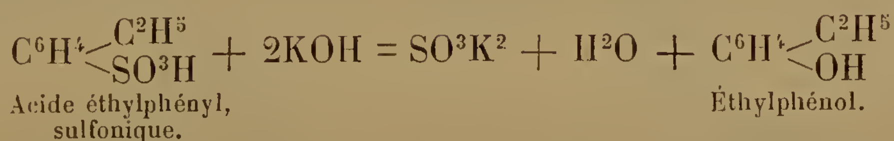
L'*acide sulfurique* attaque certains de ces hydrocarbures en donnant de l'eau et un dérivé sulfoné



$$C^6H^5 - C^2H^5 + SO^4H^2 = H^2O + C^6H^4{<}^{C^2H^5}_{SO^3H}$$

Ethylbenzine. Acide éthylphénylsulfonique.

Ces acides se dédoublent par l'action de la potasse en sulfite et dérivé hydroxylé



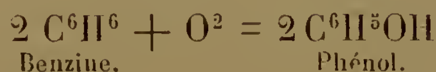
$$C^6H^4{<}^{C^2H^5}_{SO^3H} + 2KOH = SO^3K^2 + H^2O + C^6H^4{<}^{C^2H^5}_{OH}$$

Acide éthylphényl, sulfonique. Éthylphénol.

Ces composés sont donc isomériques avec les éthers sulfureux des phénols avec lesquels ils ont été longtemps confondus.

L'*oxygène libre* ne donne pas de réaction nette avec les hydrocarbures saturés; à froid, il est sans action sur eux ; à température élevée il les brûle entièrement.

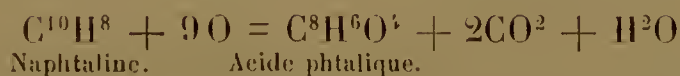
Les *oxydants* tels que l'acide chromique, le permanganate de potassium oxydent profondément les hydrocarbures à chaîne longue qu'ils ramènent à l'état de composés simples et stables tels que les acides carbonique, formique, acétique, oxalique. Les composés cycliques présentent une résistance beaucoup plus grande. Quelquefois ils sont transformés en phénols (action de H^2O^2, de O^3)



$$2\,C^6H^6 + O^2 = 2\,C^6H^5OH$$

Benzine. Phénol.

d'autres fois la chaîne est rompue, soit entièrement, soit partiellement

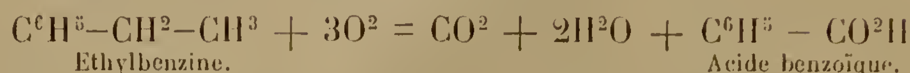


$$C^{10}H^8 + 9\,O = C^8H^6O^4 + 2CO^2 + H^2O$$

Naphtaline. Acide phtalique.

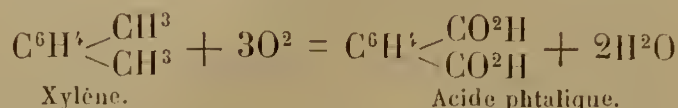
Lorsqu'un hydrocarbure renferme à la fois un groupe cyclique

et une chaîne longue, celle-ci est habituellement seule attaquée et l'hydrocarbure est transformé en un acide



$$C^6H^5-CH^2-CH^3 + 3O^2 = CO^2 + 2H^2O + C^6H^5 - CO^2H$$

Ethylbenzine. Acide benzoïque.



$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} + 3O^2 = C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO^2H \\ \diagdown CO^2H \end{matrix} + 2H^2O$$

Xylène. Acide phtalique.

La basicité de l'acide formé indique le nombre de chaînes latérales primitivement contenues dans l'hydrocarbure.

92. Composés non saturés. — Nous avons vu que l'on pouvait considérer la non saturation comme une fonction ; nous allons l'étudier sur les hydrocarbures, qui sont les composés non saturés les mieux étudiés et les plus simples. Ce que nous en dirons pourra facilement s'appliquer aux autres corps.

Les hydrocarbures non saturés dérivent des précédents par soustraction d'un nombre pair d'atomes d'hydrogène. Cette soustraction ne s'effectue jamais que sur les hydrocarbures à chaîne longue ou sur les chaînes latérales des hydrocarbures cycliques.

Deux hypothèses se présentent à nous relativement à leur constitution : ou bien les atomicités devenues disponibles restent libres, ou bien elles servent à réunir les atomes de carbone par plusieurs affinités ainsi que le montrent les deux formules possibles pour l'éthylène C^2H^4

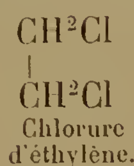


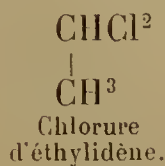
$$\begin{matrix} -CH^2 \\ | \\ -CH^2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{matrix}$$

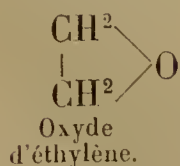
On voit que, dans ce second cas, la structure même du noyau serait atteinte.

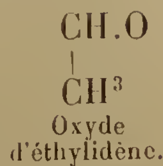
Il est fort difficile actuellement de décider entre ces deux hypothèses : on peut invoquer à l'appui de la première la facilité très grande avec laquelle ces composés peuvent fixer divers éléments tels que le chlore, le brome, ainsi que l'existence de l'oxyde de carbone CO, composé non saturé qui ne renferme qu'un seul atome de carbone. La seconde s'appuie sur ce fait que l'on ne peut enlever à un composé organique un nombre d'atomes d'hydrogène impair, et que l'on ne connaît non plus de composé où les deux affinités libres soient attachés au même atome de

carbone. Ainsi aux composés de l'éthylène correspond une série de composés isomères, les composés d'éthylidène


Chlorure d'éthylène.

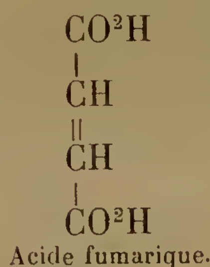

Chlorure d'éthylidène.


Oxyde d'éthylène.

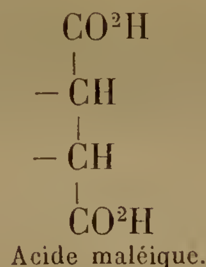

Oxyde d'éthylidène.

Or quand on cherche à mettre l'éthylidène $\overset{=CH}{\underset{CH^3}{|}}$ en liberté, il subit une transposition moléculaire, et se transforme en éthylène (1).

Il semble même que les deux manières de concevoir les composés non saturés puissent être réalisées. Ainsi, on connaît deux acides bibasiques isomères (2) présentant la formule $C^4H^4O^4$, l'acide maléique et l'acide fumarique. Il faut donc admettre pour eux les constitutions


Acide fumarique.

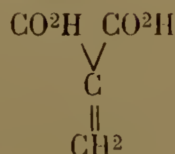
et


Acide maléique.

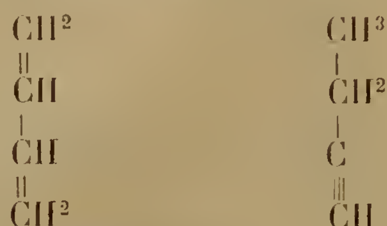
Nous représenterons les composés non saturés, sans rien préjuger du fond de la question, par la notation la plus habituellement employée, celle où les atomes de carbone se saturent réciproquement.

93. — Ces hydrocarbures doivent être divisés en deux grandes classes suivant que deux atomes de carbone voisins échangent entre eux deux ou trois affinités. Les premiers sont les carbures *éthyléniques*, les seconds sont les carbures *acétyléniques*. Il faut encore remarquer qu'un même hydrocarbure peut présenter plusieurs fois le caractère de carbure non saturé, et deux corps

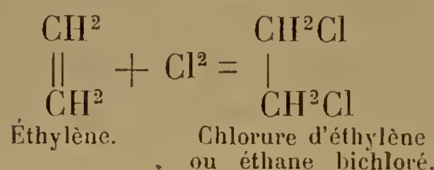
(1) Cet argument, tiré de la non-existence des composés analogues à l'éthylidène, a peu de valeur ; les exemples de migrations d'atomes que nous avons étudiés § 76 nous montrent cette tendance des atomes ou des radicaux à se déplacer pour donner naissance aux groupements les plus stables. On conçoit donc que, dans une molécule telle que l'éthylidène où une partie seulement de la molécule serait douée d'une affinité énergique, il y ait déplacement d'un atome d'hydrogène de façon à établir l'équilibre entre les deux parties de la molécule.

(2) On connaît en outre l'acide isofumarique  qui renferme un noyau différent.

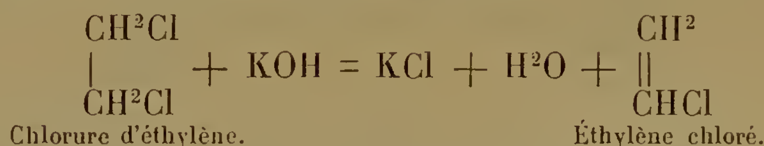
isomères peuvent appartenir à ces deux classes, comme le montre la formule des crotonylènes C^4H^6



94. Carbures éthyléniques. — Les carbures éthyléniques sont caractérisés par leur propriété de fixer facilement deux atomes de chlore ou de brome en donnant un composé saturé

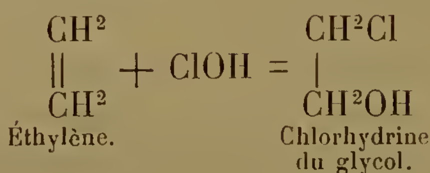


Ces produits d'addition, traités par la potasse, perdent de l'acide chlorhydrique et reproduisent, non pas l'hydrocarbure qui leur a donné naissance, mais son dérivé chloré

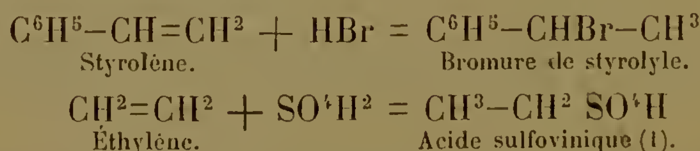


Ces dérivés dichlorés peuvent être envisagés comme les éthers dichlorhydriques d'alcools diatomiques.

L'acide hypochloreux fournit avec les hydrocarbures éthyléniques des composés analogues :



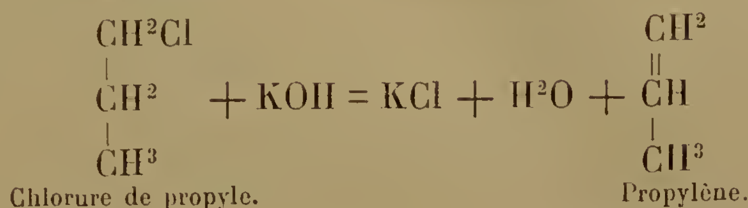
Les hydrocarbures éthyléniques peuvent aussi fixer directement les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sulfurique, en donnant des composés qui sont les éthers des alcools monatomiques correspondants.



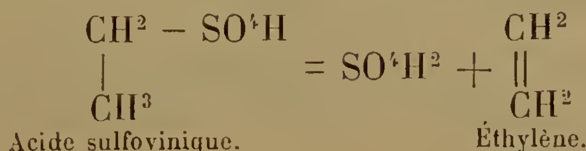
(1) Il ne faut pas confondre ces composés avec les produits de substitution que l'acide sulfurique donne avec les hydrocarbures saturés (§ 91). L'acide sulfovinique est un véritable éther sulfurique que la potasse dédoublerait en acide sulfurique et alcool.

95. — Les hydrocarbures non saturés se produisent :

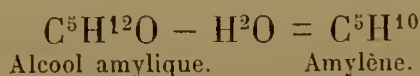
α. Par l'action de la potasse sur les dérivés monochlorés des hydrocarbures saturés.



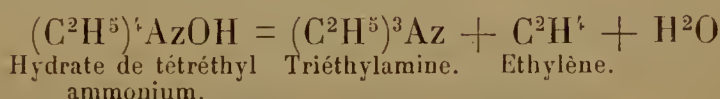
β. Par la décomposition des éthers sulfuriques acides :



γ. Par la déshydratation des alcools correspondants :



δ. Par la distillation sèche des hydrates d'ammonium quaternaires qui se dédoublent en eau, ammoniaque tertiaire et hydrocarbure éthylénique (1)

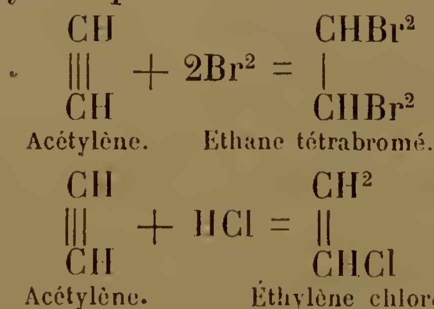


ε. Par union de 2 hydrocarbures non saturés.



Enfin ces hydrocarbures se produisent dans un grand nombre de réactions pyrogénées par destruction de composés plus complexes.

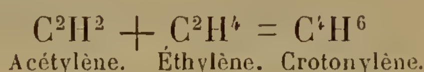
96. **Hydrocarbures acétyléniques**. — Ces composés sont susceptibles de se combiner avec quatre atomes de brome ou avec deux molécules d'acide chlorhydrique; mais ils peuvent également s'unir avec deux atomes de brome ou une molécule d'acide, en donnant des corps qui sont les dérivés chlorés ou bromés des carbures éthyléniques.



(1) Dans le cas de l'hydrate de tétraméthylammonium, le méthylène CH^2 reste combiné à l'eau sous forme d'alcool méthylique CH^3OH.

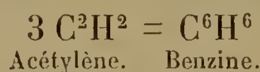
Les hydrocarbures acétyléniques donnent, avec les sels cuivreux ou les sels d'argent, des précipités qui sont de véritables combinaisons organométalliques. Ainsi, le dérivé argentique de l'allylène C^3H^4 renferme C^3H^3Ag. D'autres de ces combinaisons sont oxygénées; tel est l'acétylure de cuivre $(C^2H^2Cu^2)^2O$. L'insolubilité de ces combinaisons et la facilité avec laquelle elles se produisent les font fréquemment utiliser pour reconnaître et pour isoler les composés acétyléniques.

Ces hydrocarbures sont susceptibles de s'unir, soit entre eux, soit avec les hydrocarbures éthyléniques, à la température de 500° environ (Berthelot). Ainsi l'acétylène, chauffé avec de l'éthylène, donne du crotonylène :



$$C^2H^2 + C^2H^4 = C^4H^6$$

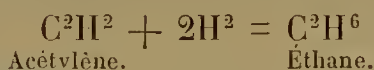
Acétylène. Éthylène. Crotonylène.



$$3\,C^2H^2 = C^6H^6$$

Acétylène. Benzine.

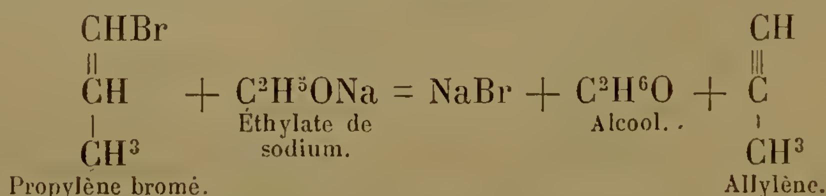
Ces mêmes hydrocarbures s'unissent à l'hydrogène, soit à l'état naissant, soit en présence de mousse de platine, pour donner les hydrocarbures éthyléniques ou saturés



$$C^2H^2 + 2H^2 = C^2H^6$$

Acétylène. Éthane.

97. — On obtient ces hydrocarbures en soumettant un dérivé éthylénique monobromé à l'action de la potasse, ou mieux de l'éthylate de sodium, qui ne donne pas lieu à des phénomènes d'oxydation comme le fait la potasse.



$$\begin{matrix} CHBr \\ \| \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + C^2H^5ONa = NaBr + C^2H^6O + \begin{matrix} CH \\ \||| \\ C \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

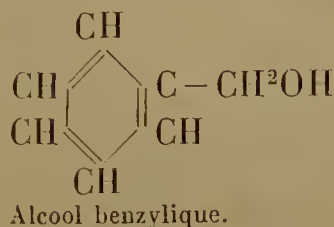
Propylène bromé. Éthylate de sodium. Alcool. Allylène.

On les obtient à l'état de pureté en décomposant par l'acide chlorhydrique dilué les composés organométalliques dont nous avons signalé plus haut l'existence.

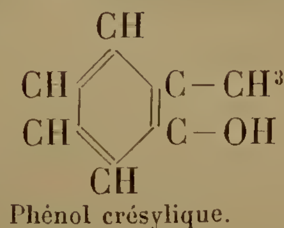
Mais, à côté de ces procédés généraux, se trouvent un grand nombre de réactions qui donnent naissance à des hydrocarbures acétyléniques. Pour n'en citer qu'une, rappelons la belle synthèse de l'acétylène par union directe du carbone et de l'hydrogène, sous l'influence de la température élevée produite par l'arc électrique (Berthelot).

DÉRIVÉS HYDROXYLÉS

98. — Les dérivés hydroxylés s'obtiennent en partant des hydrocarbures, par remplacement d'un atome d'hydrogène par un groupe OH. Les propriétés des composés ainsi obtenus sont bien différentes suivant que cette substitution porte sur une chaîne longue (ou une chaîne latérale) ou bien sur un noyau cyclique. Dans le premier cas, il se forme un *alcool*, dans le second un *phénol*



Alcool benzylique.

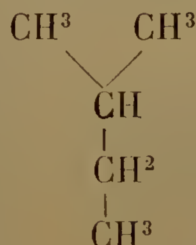


Phénol crésylique.

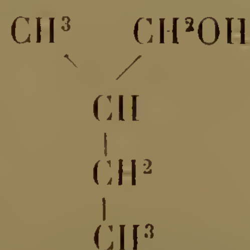
Nous étudierons successivement ces deux classes de composés.

99. Alcools. — La classe des alcools a été établie par Dumas et Péligot (*Ann. Chim. Phys.*, LIX, p. 193) à la suite d'une comparaison attentive des propriétés de l'alcool ordinaire et de l'esprit de bois, ainsi que de leurs dérivés.

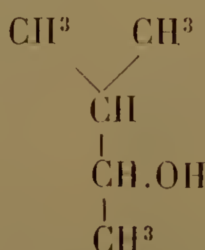
Nous venons de dire que l'on obtient un alcool en remplaçant un atome d'hydrogène dans un hydrocarbure acyclique par un oxhydryle. Or si nous nous reportons à la formule de l'*isopentane* par exemple, nous voyons qu'il renferme des groupes CH^3,



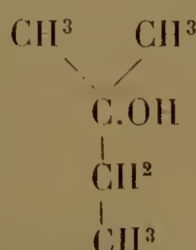
CH^2 et CH, et l'expérience prouve que les alcools formés ont des propriétés bien différentes suivant que l'atome d'hydrogène substitué appartient à l'un ou à l'autre de ces trois groupes. Ces trois classes d'alcools sont désignées sous les noms de *primaires*, *secondaires et tertiaires*, et renferment respectivement les groupes CH^2OH, CH.OH et C. OH unis à un, deux ou trois atomes de carbone.



Alcool amylique primaire.

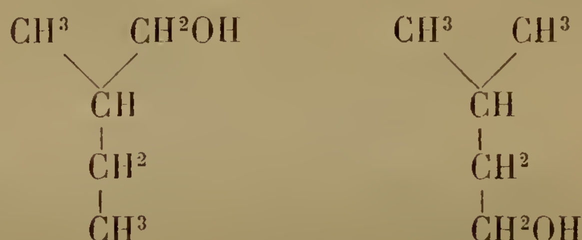


Alcool amylique secondaire.



Alcool amylique tertiaire.

100. Alcools primaires. — Ce sont les plus nombreux et les plus importants : les termes inférieurs sont liquides (alcool méthylique, alcool ordinaire, alcool benzylique); les termes supérieurs au contraire sont cristallisables (alcool myricique, cholestérine). Ils peuvent à leur tour présenter des cas d'isomérie. Ainsi le pentane, dont nous avons écrit plus haut la formule, renferme trois groupes CH^3. Deux d'entre eux sont dans une position identique par rapport au reste du noyau, et donneront par substitution le même alcool amylique, mais cet alcool sera différent de celui que fournira la substitution du troisième groupe CH^3. Il existera donc en tout deux alcools amyliques primaires dérivés du pentane dont nous avons écrit plus haut la formule.

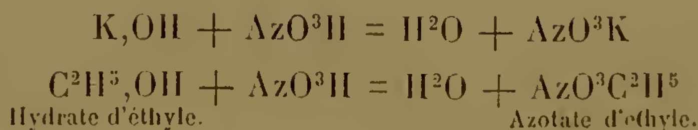


Les alcools forment, comme les hydrocarbures, des séries homologues, et tous les termes d'une même série ont des propriétés très voisines, aussi bien pour les propriétés physiques que pour les propriétés chimiques; ainsi, la différence des points d'ébullition est sensiblement constante ainsi que le montre le tableau suivant :

		Point d'ébullition.	Différence.
Alcool méthylique. .	CH^3,OH	66°	
— éthylique . . .	C^2H^5,OH	78°	> 12
— propylique . .	C^3H^7,OH	97°	> 19
— butylique. . .	C^4H^9,OH	115°	> 18
— amylique . . .	C^5H^{11},OH	137°	> 22
— hexylique. . .	C^6H^{13},OH	159°	> 22
— duodécyliqué	$C^{12}H^{25},OH$	275°	> 116 ou $6 \times 19,4$

101. — Les alcools primaires offrent deux réactions caractéristiques : ils s'unissent aux acides avec élimination d'eau, en formant les éthers, et ils donnent, lorsque l'on les oxyde, d'abord une aldéhyde, puis un acide.

L'action qu'un acide exerce sur un alcool, qui est un hydrate organique, peut être comparée à celle qu'il exerce sur un hydrate métallique.



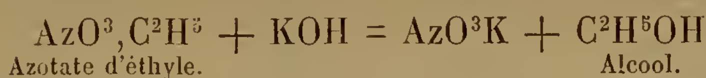
$$K,OH + AzO^3H = H^2O + AzO^3K$$

$$\underset{\text{Hydrate d'éthyle.}}{C^2H^5,OH} + AzO^3H = H^2O + \underset{\text{Azotate d'éthyle.}}{AzO^3C^2H^5}$$

Ces deux réactions offrent cependant cette différence que l'eau et l'azotate de potassium formés dans la première sont sensiblement sans action l'un sur l'autre, tandis que l'azotate d'éthyle et l'eau peuvent réagir en donnant de nouveau de l'alcool et de l'acide azotique (1).

Aussi, tandis que la première réaction s'effectuera intégralement, la seconde ne se fera que partiellement, étant limitée par la réaction inverse. MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont montré que cette limite ne dépend pas de la température, mais bien de la proportion relative des corps réagissants. Cette limite s'élèvera si l'on effectue l'éthérification en présence d'un corps susceptible de se combiner à l'eau formée, et qui par conséquent fera disparaître la cause de décomposition de l'éther produit.

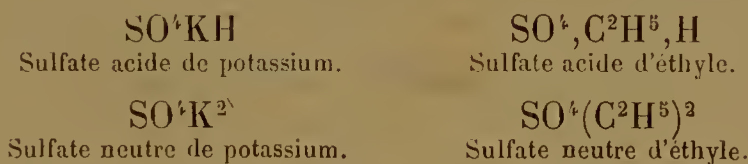
De même, si l'on chauffe l'éther, non plus simplement avec un excès d'eau, mais avec une base capable de s'emparer de l'acide mis en liberté, la décomposition de l'éther sera totale.



$$\underset{\text{Azotate d'éthyle.}}{AzO^3,C^2H^5} + KOH = AzO^3K + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5OH}$$

On donne le nom d'*éthérification* à la formation d'un éther au moyen d'un acide et d'un alcool, et celui de *saponification* à son dédoublement en ses composants.

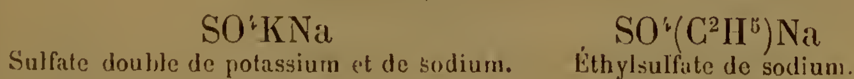
102. — Nous avons comparé les éthers aux sels; or, de même que les acides polybasiques peuvent former des sels neutres et des sels acides, ils pourront former des éthers neutres et des éthers acides. Ainsi l'acide sulfurique, bibasique, peut donner naissance à deux sulfates d'éthyle correspondant aux deux sulfates de potassium



$$\underset{\text{Sulfate acide de potassium.}}{SO^4KH} \qquad \underset{\text{Sulfate acide d'éthyle.}}{SO^4,C^2H^5,H}$$

$$\underset{\text{Sulfate neutre de potassium.}}{SO^4K^2} \qquad \underset{\text{Sulfate neutre d'éthyle.}}{SO^4(C^2H^5)^2}$$

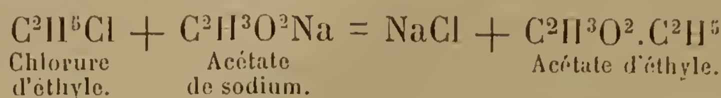
Le premier de ces éthers renferme encore un des atomes d'hydrogène de l'acide sulfurique; il a donc des propriétés acides et on l'appelle *acide éthylsulfurique;* il peut former des sels comparables aux sulfates doubles



$$\underset{\text{Sulfate double de potassium et de sodium.}}{SO^4KNa} \qquad \underset{\text{Éthylsulfate de sodium.}}{SO^4(C^2H^5)Na}$$

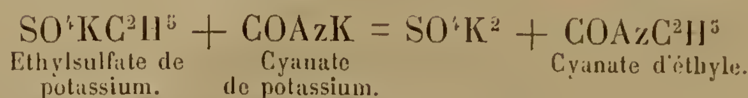
(1) Cette différence n'est pas absolue, car un assez grand nombre de sels peuvent être décomposés par l'eau; tels sont les sels de bismuth, certains sels d'antimoine.

Les éthers peuvent faire les doubles décompositions avec les sels, comme les sels en font entre eux



$$C^2H^5Cl + C^2H^3O^2Na = NaCl + C^2H^3O^2.C^2H^5$$

Chlorure d'éthyle. — Acétate de sodium. — Acétate d'éthyle.

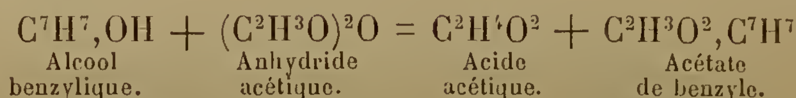


$$SO^4KC^2H^5 + COAzK = SO^4K^2 + COAzC^2H^5$$

Ethylsulfate de potassium. — Cyanate de potassium. — Cyanate d'éthyle.

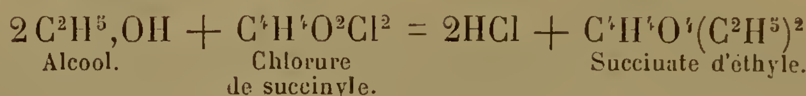
On utilise souvent ces doubles décompositions pour préparer les éthers des acides difficiles à éthérifier, ou encore qui ne sauraient être mis en liberté sans décomposition.

Nous avons vu que l'eau formée pendant l'éthérification limitait la réaction. Si, au lieu de prendre un acide, on prend son anhydride, ou son chlorure (qui est un anhydride mixte de l'acide et d'acide chlorhydrique), il ne se forme plus d'eau, et l'éthérification est totale.



$$C^7H^7,OH + (C^2H^3O)^2O = C^2H^4O^2 + C^2H^3O^2,C^7H^7$$

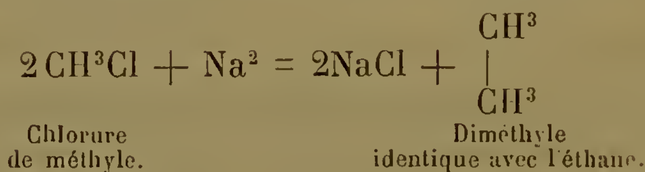
Alcool benzylique. — Anhydride acétique. — Acide acétique. — Acétate de benzyle.



$$2\,C^2H^5,OH + C^4H^4O^2Cl^2 = 2HCl + C^4H^4O^4(C^2H^5)^2$$

Alcool. — Chlorure de succinyle. — Succinate d'éthyle.

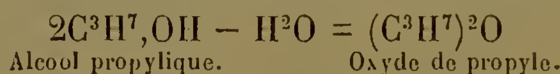
On voit que, dans toutes ces réactions, le groupe uni à l'oxhydrile se transporte d'un corps à un autre comme un véritable corps simple. C'est ce groupe que l'on appelle le *radical alcoolique*. L'alcool est son hydrate, et les éthers sont ses sels. Mais, de même que les atomes d'hydrogène ou de chlore ne peuvent être isolés, mais se doublent immédiatement pour former la molécule H^2 ou Cl^2, de même les radicaux alcooliques ne peuvent exister en liberté; lorsque l'on veut les isoler, ils se doublent pour donner les hydrocarbures saturés que nous avons étudiés



$$2\,CH^3Cl + Na^2 = 2NaCl + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Chlorure de méthyle. — Diméthyle identique avec l'éthane.

103. — Aux hydrates de ces radicaux correspondent des oxydes que l'on peut en dériver par déshydratation :



$$2C^3H^7,OH - H^2O = (C^3H^7)^2O$$

Alcool propylique. — Oxyde de propyle.

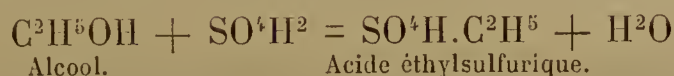
Ces oxydes sont fréquemment désignés sous le nom d'*éthers*,

bien qu'ils s'écartent à tous égards des éthers que nous avons étudiés plus haut (1).

Le déshydratant employé peut être le chlorure de zinc, l'anhydride phosphorique.

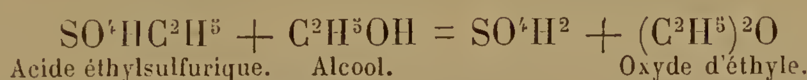
L'acide sulfurique transforme encore les alcools en oxydes; mais ce n'est pas une simple déshydratation, car l'eau enlevée à l'alcool distille en même temps que l'oxyde. Williamson a montré quel était le cycle des réactions qui s'effectuaient, et nous allons l'exposer en prenant comme exemple l'alcool ordinaire.

L'acide sulfurique et l'alcool réagissent lorsque l'on les chauffe ensemble en donnant de l'acide éthylsulfurique et de l'eau qui distille.



$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5OH} + SO^4H^2 = \underset{\text{Acide éthylsulfurique.}}{SO^4H.C^2H^5} + H^2O$$

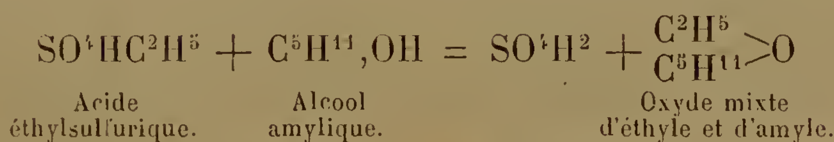
L'acide éthylsulfurique formé réagit vers 140° sur une seconde molécule d'alcool en donnant de l'oxyde d'éthyle et de l'acide sulfurique.



$$\underset{\text{Acide éthylsulfurique.}}{SO^4HC^2H^5} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5OH} = SO^4H^2 + \underset{\text{Oxyde d'éthyle.}}{(C^2H^5)^2O}$$

Le même acide sulfurique, sans cesse régénéré, peut donc servir indéfiniment à transformer l'alcool en éther.

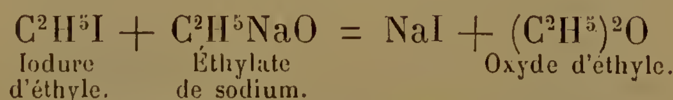
Si nous remplaçons à un moment donné l'alcool ordinaire par de l'alcool amylique, l'acide éthylsulfurique déjà formé va réagir sur lui en donnant de l'acide sulfurique et un oxyde d'éthyle et d'amyle.



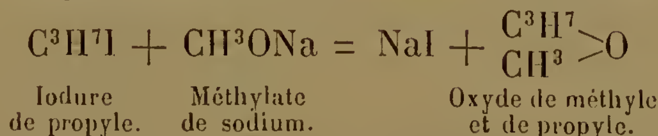
$$\underset{\text{Acide éthylsulfurique.}}{SO^4HC^2H^5} + \underset{\text{Alcool amylique.}}{C^5H^{11},OH} = SO^4H^2 + \underset{\text{Oxyde mixte d'éthyle et d'amyle.}}{\begin{matrix}C^2H^5\\C^5H^{11}\end{matrix}>O}$$

On appelle de tels composés des éthers mixtes.

On obtient encore ces oxydes en traitant un iodure alcoolique par le dérivé sodé d'un alcool.



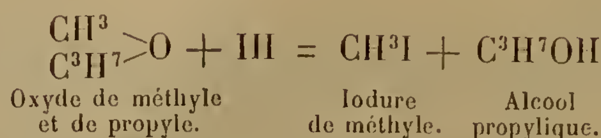
$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Éthylate de sodium.}}{C^2H^5NaO} = NaI + \underset{\text{Oxyde d'éthyle.}}{(C^2H^5)^2O}$$



$$\underset{\text{Iodure de propyle.}}{C^3H^7I} + \underset{\text{Méthylate de sodium.}}{CH^3ONa} = NaI + \underset{\text{Oxyde de méthyle et de propyle.}}{\begin{matrix}C^3H^7\\CH^3\end{matrix}>O}$$

(1) L'oxyde d'éthyle ou éther ordinaire est encore souvent désigné sous le nom d'*éther sulfurique*, parce que l'on utilise l'acide sulfurique dans sa préparation. Ce nom devrait être réservé aux deux sulfates d'éthyle dont nous avons parlé plus haut.

Nous avons dit en commençant que l'on devait refuser à ces composés le nom d'éthers. C'est ainsi que les alcalis sont sans action sur eux. Au contraire les acides les dédoublent d'après l'équation :



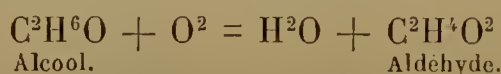
$$\begin{matrix}CH^3 \\ C^3H^7\end{matrix}\!\!>O + HI = CH^3I + C^3H^7OH$$

Oxyde de méthyle et de propyle. — Iodure de méthyle. — Alcool propylique.

L'acide iodhydrique réagit déjà à froid; aussi est-il le plus avantageux pour ces décompositions; dans le cas des éthers mixtes, l'iode se porte toujours sur le composé le moins riche en carbone (Silva).

104. — L'oxydation des alcools primaires se fait en deux phases bien distinctes :

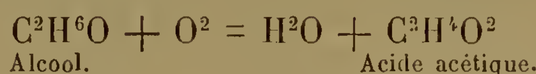
Dans la première, deux atomes d'hydrogène sont enlevés à l'alcool, qui se transforme en aldéhyde :



$$C^2H^6O + O^2 = H^2O + C^2H^4O^2$$

Alcool. — Aldéhyde.

Dans la seconde, les deux atomes d'hydrogène enlevés sont remplacés par un atome d'oxygène bivalent

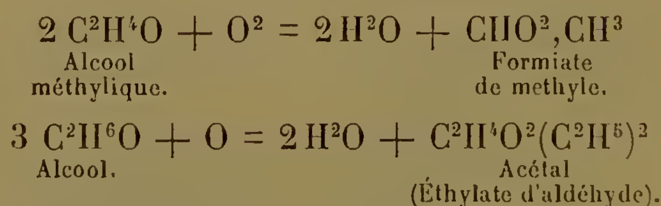


$$C^2H^6O + O^2 = H^2O + C^2H^4O^2$$

Alcool. — Acide acétique.

Les oxydants qui peuvent donner naissance à ces deux réactions sont très variés. L'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse, l'acide chromique, l'oxygène libre en présence de noir de platine, le chlore, permettent souvent de s'arrêter à la première phase; au contraire, l'acide azotique, le permanganate de potassium, les alcalis en fusion, conduisent directement à la seconde.

Ajoutons que d'autres produits se trouvent à côté des aldéhydes et des acides dans l'oxydation des alcools. L'aldéhyde, l'acide formés peuvent réagir sur un excès d'alcool pour donner de véritables éthers :



$$2\,C^2H^4O + O^2 = 2\,H^2O + CHO^2,CH^3$$

Alcool méthylique. — Formiate de methyle.

$$3\,C^2H^6O + O = 2\,H^2O + C^2H^4O^2(C^2H^5)^2$$

Alcool. — Acétal (Éthylate d'aldéhyde).

105. — A côté de ces deux grandes réactions de l'éthérification et de l'oxydation, les alcools primaires en présentent d'autres de moindre importance.

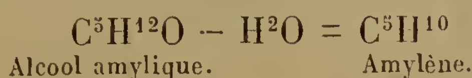
Les métaux alcalins prennent la place de l'hydrogène de l'oxhydrile.



$$2C^2H^5OH + Na^2 = H^2 + 2C^2H^5ONa$$

Alcool. — Éthylate de sodium.

Les déshydratants énergiques les convertissent en hydrocarbures non saturés.

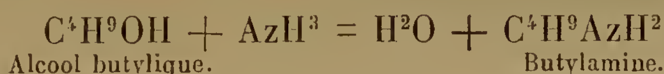


$$C^5H^{12}O - H^2O = C^5H^{10}$$

Alcool amylique. — Amylène.

En réalité, la réaction n'est pas aussi simple que le représente cette équation. Ainsi on trouve toujours une proportion notable de produits accessoires, entre autres d'hydrocarbures saturés tels que le pentane C^5H^{12} qui ne peuvent prendre naissance que grâce à la décomposition profonde d'une partie de la substance.

Le gaz ammoniac réagit sur les alcools ou mieux sur leurs éthers en donnant de l'eau et une amine d'après l'équation :



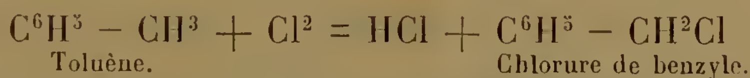
$$C^4H^9OH + AzH^3 = H^2O + C^4H^9AzH^2$$

Alcool butylique. — Butylamine.

En résumé les deux réactions suivantes sont caractéristiques des alcools primaires. Traités par l'acide chlorhydrique ou le chlorure de phosphore, ils donnent un éther qui en diffère par remplacement de OH par Cl. A l'oxydation, ils fournissent une aldéhyde, puis un acide, qui renferment le même nombre d'atomes de carbone qu'eux.

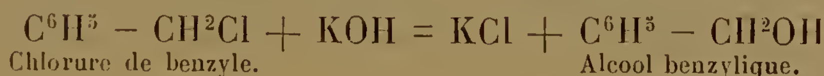
106. — Les alcools primaires peuvent être obtenus :

α. Au moyen des hydrocarbures saturés que l'on transforme en dérivé monochloré ou monobromé ; puis on saponifie celui-ci par la potasse



$$C^6H^5 - CH^3 + Cl^2 = HCl + C^6H^5 - CH^2Cl$$

Toluène. — Chlorure de benzyle.



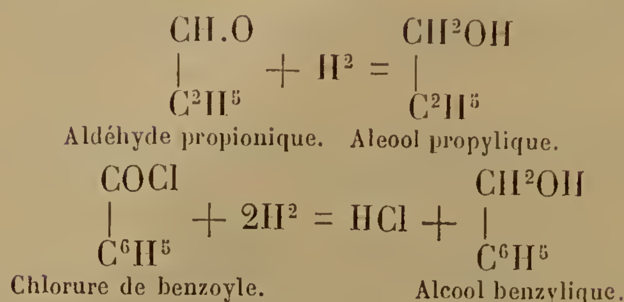
$$C^6H^5 - CH^2Cl + KOH = KCl + C^6H^5 - CH^2OH$$

Chlorure de benzyle. — Alcool benzylique.

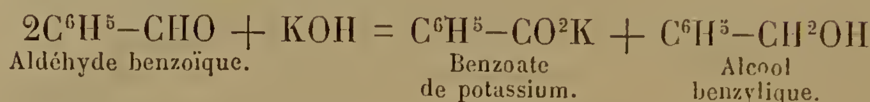
Il est souvent avantageux de transformer, au moyen de l'acétate d'argent, le dérivé chloré en dérivé acétique qui se saponifie plus régulièrement par la potasse, les dérivés chlorés perdant facilement une molécule d'acide chlorhydrique pour donner l'hydrocarbure non saturé.

β. Les aldéhydes fixent l'hydrogène naissant en donnant un alcool ; les anhydrides et chlorures acides donnent la même réac-

tion, lorsque leur décomposition par l'eau n'est pas immédiate (Würtz).



γ. Les aldéhydes se dédoublent en présence des alcalis en donnant un acide et un alcool.



Enfin un grand nombre de ces alcools existent dans la nature, soit à l'état libre, soit à l'état d'éthers dont ils peuvent facilement être retirés par saponification.

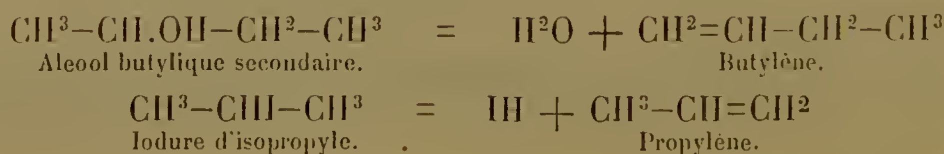
107. Alcools secondaires. — Les alcools secondaires forment une série comparable à celle des alcools primaires avec lesquels ils sont isomères. Les détails que nous avons donnés à propos des alcools primaires nous permettront d'être brefs pour cette classe de composés.

Ces alcools peuvent être représentés par la formule générale R — CH.OH — R′, R et R′ étant des radicaux hydrocarbonés. Kolbe a proposé la nomenclature suivante, qui a été généralement adoptée : on énonce les noms des deux radicaux R et R′ que l'on fait suivre de la terminaison *carbinol*.



Il est à remarquer que la définition même des alcools secondaires supposant deux radicaux carbonés unis au groupe CH.OH, il ne peut exister d'alcool secondaire contenant moins de trois atomes de carbone.

Ces alcools sont susceptibles de former des éthers comme les alcools primaires; seulement ces éthers et les alcools eux-mêmes se dédoublent avec la plus grande facilité en hydrocarbure non saturé, et acide ou eau.



Cette déshydratation s'effectue toujours en certaine proportion pendant la préparation ou la saponification des éthers des alcools secondaires; ainsi, à cause de la facilité de ce dédoublement, ne peut-on préparer les éthers sulfuriques des alcools secondaires.

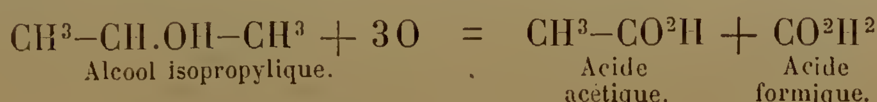
L'oxydation de ces alcools les différencie nettement des alcools primaires : comme eux, ils peuvent perdre deux atomes d'hydrogène en donnant un corps aldéhydique que l'on nomme une *acétone*.



$$CH^3-CH.OH-CH^3 + O = H^2O + CH^3-CO-CH^3$$

Alcool isopropylique. — Acétone.

Mais les alcools secondaires ne donnent pas par oxydation d'acide contenant le même nombre d'atomes de carbone qu'eux; ils se détruisent en donnant naissance à deux acides moins carbonés.

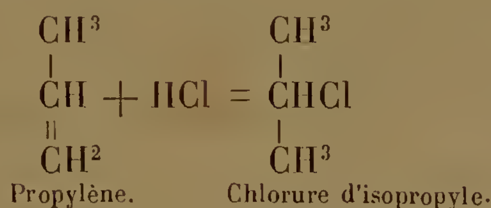


$$CH^3-CH.OH-CH^3 + 3O = CH^3-CO^2H + CO^2H^2$$

Alcool isopropylique. — Acide acétique. — Acide formique.

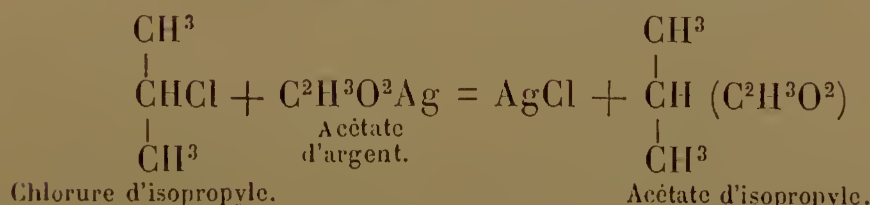
108. — Les alcools secondaires n'existent que très rarement dans la nature, soit à l'état libre, soit à l'état d'éthers; mais on peut les obtenir dans un grand nombre de réactions.

α. Les hydrocarbures non saturés fixent facilement de l'acide chlorhydrique (bromhydrique ou iodhydrique), en donnant des chlorures isomériques avec ceux dont nous avons parlé plus haut § 106. Ces mêmes chlorures se forment encore en même temps que leur isomère, par l'action du chlore sur les hydrocarbures saturés. Traités par l'acétate d'argent, puis par la potasse, ils échangent leur chlore contre un oxhydrile en donnant un alcool secondaire



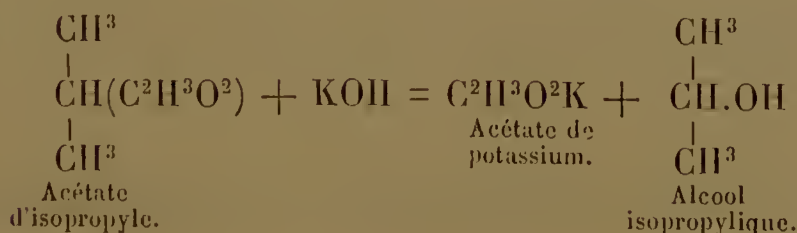
$$CH^3-CH=CH^2 + HCl = CH^3-CHCl-CH^3$$

Propylène. — Chlorure d'isopropyle.



$$CH^3-CHCl-CH^3 + C^2H^3O^2Ag = AgCl + CH^3-CH(C^2H^3O^2)-CH^3$$

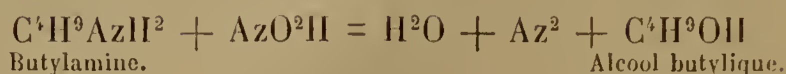
Chlorure d'isopropyle. — Acétate d'argent. — Acétate d'isopropyle.



$$CH^3-CH(C^2H^3O^2)-CH^3 + KOH = C^2H^3O^2K + CH^3-CH.OH-CH^3$$

Acétate d'isopropyle. — Acétate de potassium. — Alcool isopropylique.

β. L'acide nitreux réagit sur les amines en donnant des alcools secondaires.

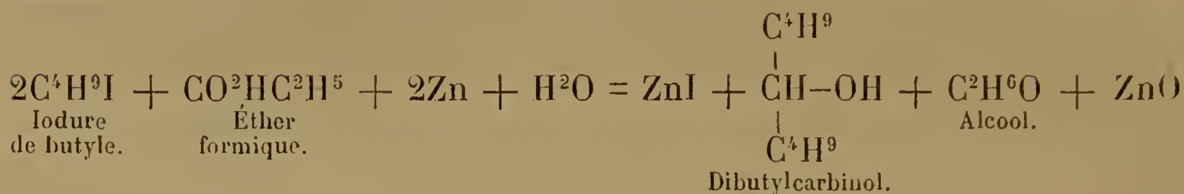


$$C^4H^9AzH^2 + AzO^2H = H^2O + Az^2 + C^4H^9OH$$

Butylamine. Alcool butylique.

Cette singulière réaction fournit toujours un alcool secondaire, même lorsque l'amine provient d'un alcool primaire. Il y a là un exemple remarquable de transposition moléculaire.

γ. Wagner et Saytzeff ont indiqué une méthode intéressante qui permet d'obtenir de toutes pièces les alcools secondaires. Elle consiste à traiter l'éther formique par un iodure alcoolique et le zinc.

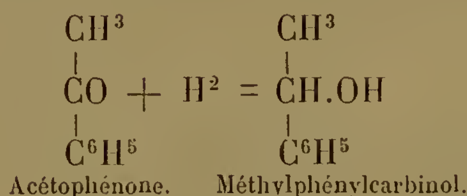


$$2C^4H^9I + CO^2HC^2H^5 + 2Zn + H^2O = ZnI + \overset{C^4H^9}{\underset{C^4H^9}{CH{-}OH}} + C^2H^6O + ZnO$$

Iodure de butyle. Éther formique. Dibutylcarbinol. Alcool.

Elle consiste en réalité dans le déplacement d'un atome d'oxygène diatomique par deux radicaux hydrocarbonés.

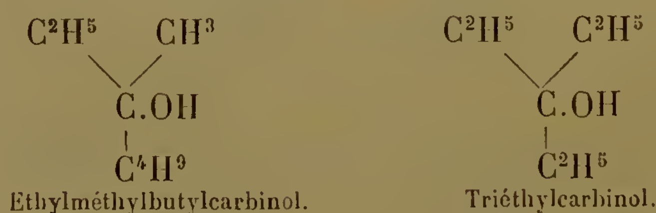
δ. Les acétones donnent par hydrogénation des alcools secondaires :



$$\overset{CH^3}{\underset{C^6H^5}{CO}} + H^2 = \overset{CH^3}{\underset{C^6H^5}{CH.OH}}$$

Acétophénone. Méthylphénylcarbinol.

109. Alcools tertiaires. — Les alcools tertiaires sont ceux qui renferment le groupe C.OH uni à trois radicaux hydrocarbonés. La nomenclature proposés par Kolbe pour les alcools secondaires s'applique parfaitement à ces composés, en ayant soin d'énoncer les trois radicaux qui y entrent.



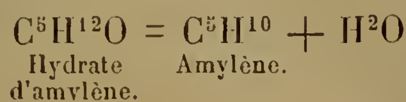
$$\overset{C^2H^5 \quad CH^3}{\underset{C^4H^9}{C.OH}} \qquad \overset{C^2H^5 \quad C^2H^5}{\underset{C^2H^5}{C.OH}}$$

Ethylméthylbutylcarbinol. Triéthylcarbinol.

Ces composés s'éloignent notablement par leurs propriétés des alcools primaires ; ils font pour ainsi dire la transition entre les alcools et les phénols. Ils sont solides, même les termes inférieurs.

Les alcools tertiaires se dédoublent, encore plus facilement que

les alcools secondaires, en eau et hydrocarbure non saturé. Cette réaction a valu au premier d'entre eux, découvert par Würtz, le nom d'hydrate d'amylène.



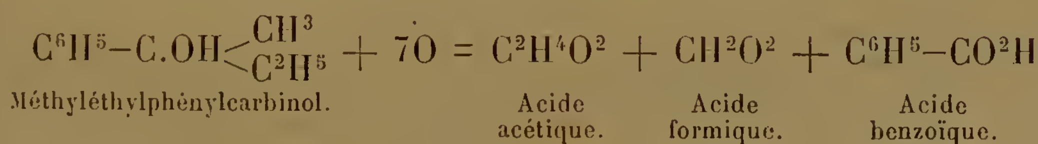
$$C^5H^{12}O = C^5H^{10} + H^2O$$

Hydrate d'amylène. Amylène.

Il n'est plus nécessaire de faire intervenir un déshydratant; une simple distillation leur fait éprouver, au moins partiellement, ce dédoublement.

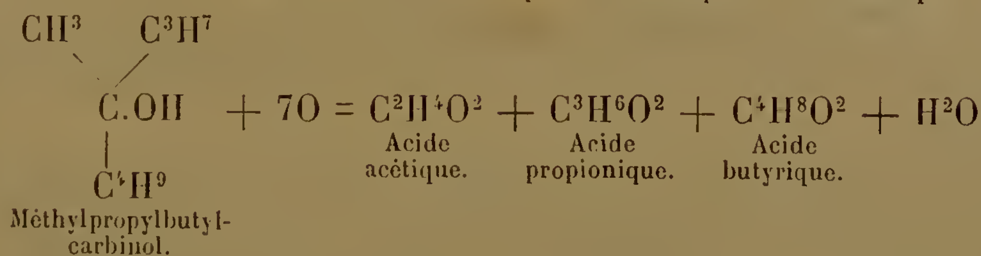
Nous avons vu § 101 que l'éthérification était limitée par une action inverse. Or la proportion d'alcool éthérifiée varie énormément suivant la nature de l'alcool employé. Elle est environ de 70 p. 100 avec l'acide acétique et les alcools primaires, de 60 p. 100 avec les alcools secondaires, tandis qu'elle varie de 1 à 6 p. 100 avec les alcools tertiaires (Mentschoukine). Inversement, la saponification des éthers de ces alcools donne de mauvais rendements à cause de la facilité avec laquelle ils se scindent en hydrocarbure et acide.

Les alcools tertiaires se détruisent dès qu'on les soumet à l'oxydation, sans fournir aucun composé ayant le même nombre d'atomes de carbone qu'eux. On obtient alors un mélange de différents acides provenant de l'oxydation de chacun des radicaux unis au groupe C.OH. Ce dernier reste uni avec le groupement cyclique s'il en existe un dans la molécule, sinon avec le reste hydrocarboné le plus simple (Popoff) (voir aussi § 127).



$$C^6H^5-C.OH{<}^{CH^3}_{C^2H^5} + 7O = C^2H^4O^2 + CH^2O^2 + C^6H^5-CO^2H$$

Méthyléthylphénylcarbinol. Acide acétique. Acide formique. Acide benzoïque.



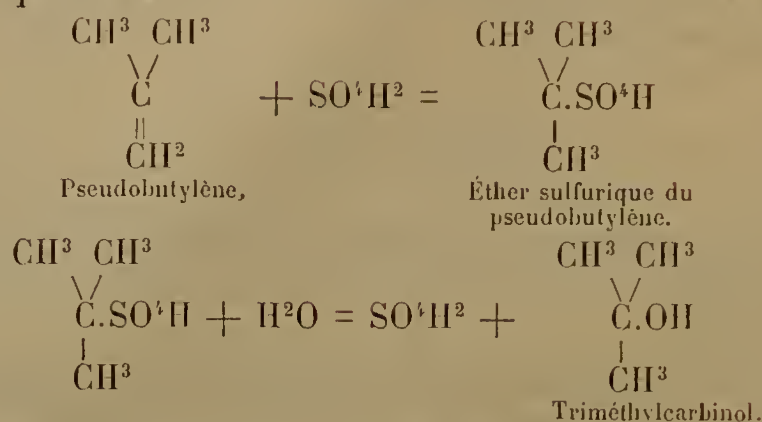
$$(CH^3)(C^3H^7)(C^4H^9)C.OH + 7O = C^2H^4O^2 + C^3H^6O^2 + C^4H^8O^2 + H^2O$$

Méthylpropylbutylcarbinol. Acide acétique. Acide propionique. Acide butyrique.

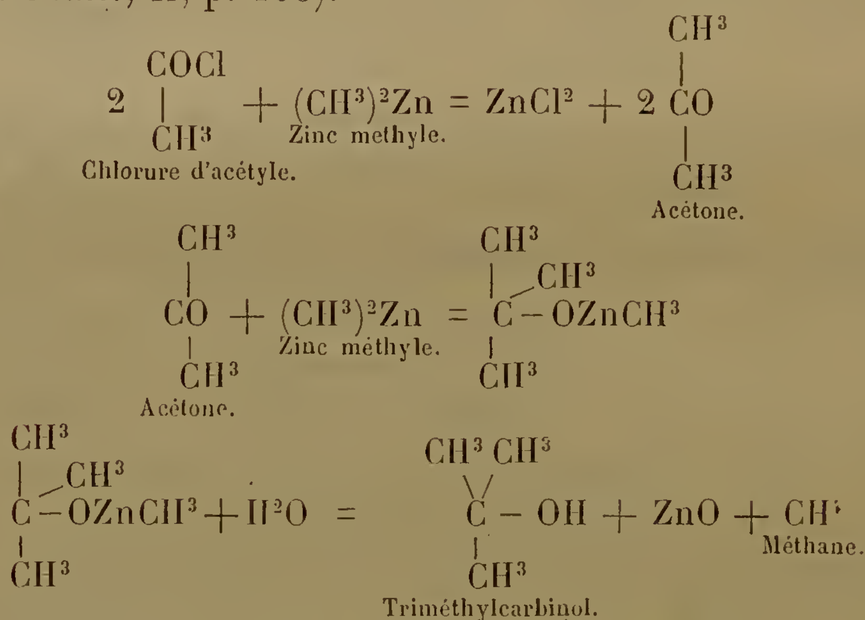
110. — On peut obtenir les alcools tertiaires en combinant les hydrocarbures non saturés (1) avec l'acide iodhydrique ou mieux

(1) Il est nécessaire que l'hydrocarbure contienne un atome de carbone uni à trois autres et ayant la quatrième affinité disponible, comme cela a lieu dans le pseudobutylène que nous avons choisi pour exemple.

l'acide sulfurique concentré, et décomposant par l'eau bouillante l'éther sulfurique formé



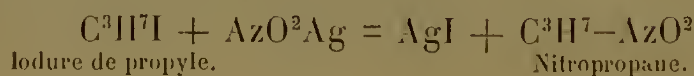
On peut encore les obtenir en faisant réagir un composé organo-métallique sur un chlorure d'acide ou une acétone (Bouttlerow, *Bull. soc. chim.*, II, p. 106).



Cette méthode est celle qui a servi à préparer presque tous les alcools tertiaires connus jusqu'à ce jour.

111. — Diverses réactions ont été proposées pour reconnaître d'une manière facile si un alcool donné est primaire, secondaire ou tertiaire.

Celle de V. Meyer permet de n'opérer que sur une très petite quantité de matière (1 gramme environ), mais elle n'est applicable qu'aux composés ne renfermant pas plus de six atomes de carbone. L'alcool proposé est d'abord converti en iodure, et celui-ci est mis en contact avec le double de son poids d'azotite d'argent. Il se déclare une réaction très vive ; on distille et on obtient quelques gouttes d'un dérivé nitré.

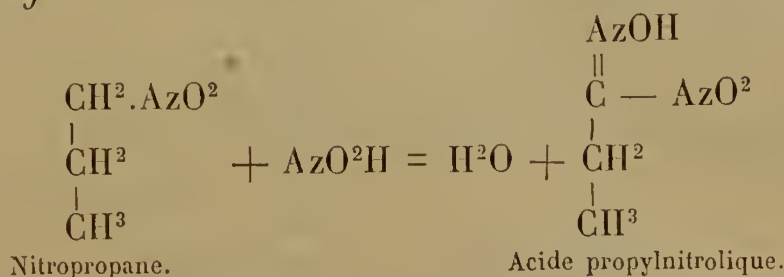


$$C^3H^7I + AzO^2Ag = AgI + C^3H^7-AzO^2$$

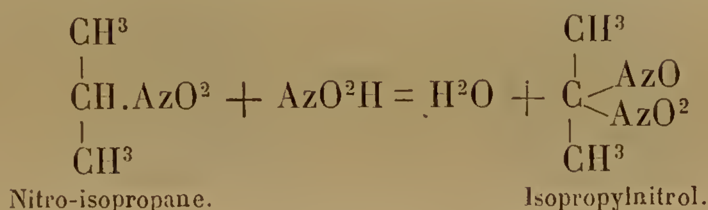
Iodure de propyle. Nitropropane.

Ce dérivé nitré est dissous dans trois fois son volume d'une lessive de potasse contenant un peu d'azotite de potassium, puis saturé par l'acide sulfurique étendu.

Les alcools primaires donnent dans ces conditions un acide nitrolique *rouge*



Les alcools secondaires fournissent de même un nitrol, qui est *bleu*



Les alcools tertiaires ne se colorent pas dans cette réaction.

Chancel a proposé de caractériser les alcools secondaires en les transformant par l'acide azotique en acide alkylnitreux dont les sels de potassium forment des cristaux jaunes peu solubles.

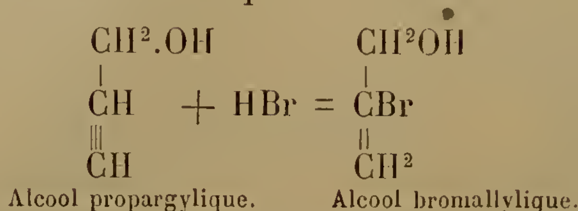
Voici comment il convient d'opérer : On attaque, dans un tube à essai, 1 centimètre cube de l'alcool par l'acide nitrique ; on verse de l'eau sur le produit, et on épuise par l'éther. La couche éthérée est évaporée, et le résidu, dissous dans quelques gouttes d'alcool, donne avec la potasse alcoolique de beaux prismes jaunes. Cette réaction réussit bien avec tous les alcools secondaires (jusqu'en C^9), sauf l'alcool isopropylique. Un alcool primaire, traité de même, ne fournirait aucun produit cristalisé.

Cahours et Demarçay caractérisent les alcools tertiaires en les chauffant avec de l'acide oxalique sec. Ils ne fournissent ainsi ni formiate ni oxalate, mais se décomposent intégralement en eau et hydrocarbure non saturé.

112. Alcools non saturés. — Nous avons vu que les alcools dérivaient des hydrocarbures saturés par remplacement d'un atome d'hydrogène par un oxhydryle. Une semblable substitution dans un hydrocarbure non saturé donne naissance à un alcool non saturé. Il est à remarquer que cette substitution ne s'opère jamais

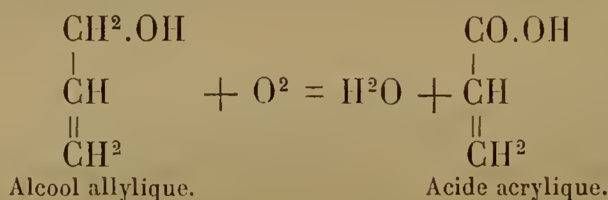
sur les hydrogènes attachés au carbone non saturé (1), mais toujours sur ceux des groupes voisins.

Ces alcools possèdent à la fois les réactions des corps non saturés et celles des alcools ; ainsi, ils sont capables de fixer directement du brome, de l'acide chlorhydrique en donnant des composés appartenant à des séries plus saturées.



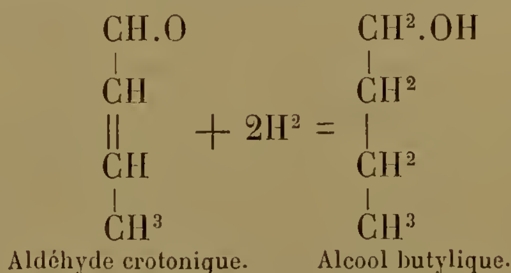
Alcool propargylique. Alcool bromallylique.

Ils peuvent former des éthers, des aldéhydes, des acides, à la façon des autres alcools.



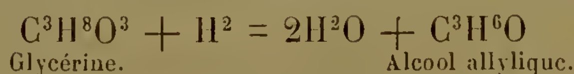
Alcool allylique. Acide acrylique.

Le mode de préparation de ces alcools offre quelques particularités ; lorsque l'on soumet à l'hydrogénation leurs aldéhydes, on obtient principalement l'alcool saturé correspondant.



Aldéhyde crotonique. Alcool butylique.

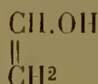
On les prépare, soit en utilisant la méthode de Wagner et Saytzeff ou celle de Bouttlerow s'il s'agit d'un alcool secondaire ou tertiaire, soit en réduisant les alcools polyatomiques



Glycérine. Alcool allylique.

Le réducteur le plus habituellement employé est l'acide oxalique, ou son produit de dédoublement, l'acide formique.

(1) M. Berthelot a décrit l'alcool acétylénique C^2H^3O, obtenu par fixation de l'acétylène sur l'acide sulfurique, et décomposition par l'eau de l'éther formé. Cet alcool aurait donc pour formule



Son existence ne nous paraît pas suffisamment établie.

ALCOOLS POLYATOMIQUES.

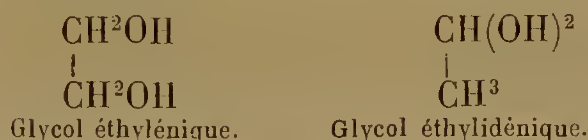
113. — La substitution d'un oxhydrile à un atome d'hydrogène peut se répéter plusieurs fois sur le même hydrocarbure, et on obtient alors un corps qui est plusieurs fois alcool; on dit que c'est un *alcool polyatomique*.

Prenons comme exemple l'éthane C^2H^6. On peut, par l'action du chlore, obtenir deux dérivés dichlorés isomériques, représentés par les formules :



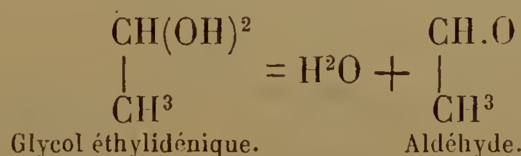
Chlorure d'éthylène. Chlorure d'éthylidène.

dont on peut dériver deux alcools diatomiques :



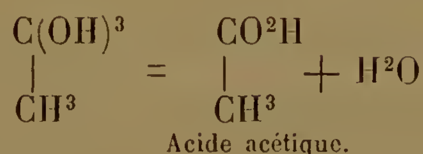
Glycol éthylénique. Glycol éthylidénique.

Seulement, le second de ces glycols n'est pas stable, et se dédouble avec la plus grande facilité en eau et un anhydride, l'*aldéhyde*



Glycol éthylidénique. Aldéhyde.

L'éthane fournit également un dérivé trichloré $\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$ qui donnerait de même naissance à un alcool triatomique $\begin{matrix} C(OH)^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$, qui se dédouble aussi, dès la température ordinaire, en eau et acide acétique



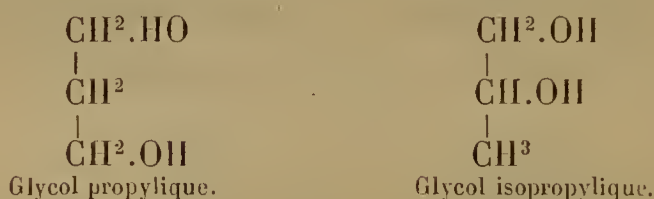
Acide acétique.

En règle générale, pour qu'un alcool polyatomique soit stable, il est nécessaire que les oxhydriles soient unis à différents atomes de carbone (1).

(1) On connaît cependant de semblables alcools polyatomiques relativement stables. Les hydrates des acides gras, ou *carbérines*, tels que celui de l'acide acétique, peuvent exister en solution à la température ordinaire. L'hydrate de chloral

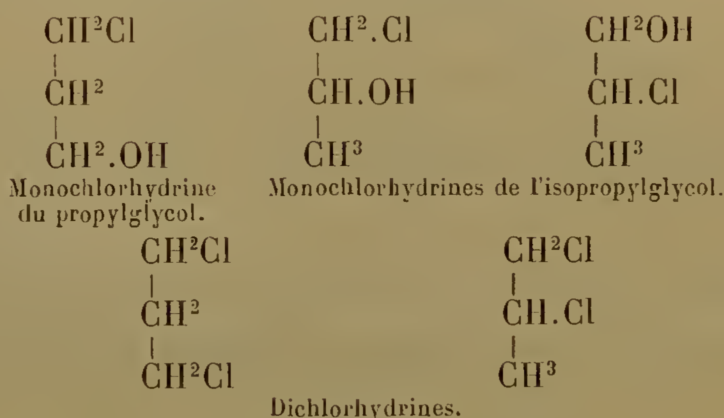
Les aldéhydes et les acides doivent donc être envisagés comme les anhydrides d'alcools di-et triatomiques. Cependant, comme ces alcools ne peuvent généralement pas être isolés, et que leurs anhydrides s'écartent beaucoup par leurs propriétés des autres anhydrides d'alcools polyatomiques, nous décrirons dans un chapitre spécial les aldéhydes et les acides.

114. — Les alcools polyatomiques peuvent être *primaires*, *secondaires* ou *tertiaires*, comme les alcools eux-mêmes, et l'on peut prévoir leurs propriétés d'après la nature des groupes qu'ils renferment. Nous allons prendre comme exemple les deux alcools diatomiques ou *glycols* dérivés du propane, et dont l'un est deux fois primaire, et l'autre, primaire et secondaire.



Glycol propylique. Glycol isopropylique.

Ces deux composés sont susceptibles de former des éthers avec les acides monobasiques, mais, au lieu de n'en former qu'une classe comme les alcools monatomiques, ils peuvent en former deux. Dans la première, un seul oxhydrile sera éthérifié ; tandis que tous deux le seront dans la seconde.



Monochlorhydrine du propylglycol. Monochlorhydrines de l'isopropylglycol.

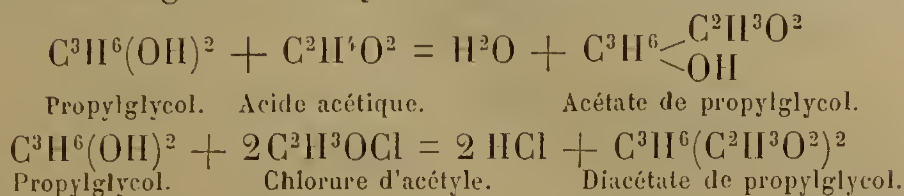
Dichlorhydrines.

On remarquera que la monochlorhydrine de l'isopropylglycol présente deux isomères, suivant que c'est le groupe alcoolique primaire ou le groupe secondaire qui est éthérifié.

L'action des acides sur les alcools monatomiques n'est jamais totale (§ 101); une certaine partie de l'alcool échappe toujours à l'éthérification. Dans le cas des alcools diatomiques, l'action de

$CH(OH)^2$ | CCl^3 est un corps parfaitement cristallisé qui ne se transforme en anhydride qu'à la température de 100°.

l'acide est limitée à un seul oxhydrile; pour substituer le dernier, il faut faire agir un anhydride ou un chlorure acide



$$C^3H^6(OH)^2 + C^2H^4O^2 = H^2O + C^3H^6{<}{}^{C^2H^3O^2}_{OH}$$

Propylglycol. Acide acétique. Acétate de propylglycol.

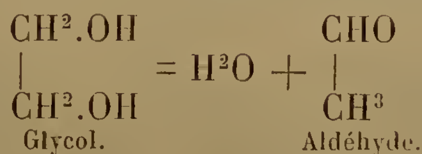
$$C^3H^6(OH)^2 + 2\,C^2H^3OCl = 2\,HCl + C^3H^6(C^2H^3O^2)^2$$

Propylglycol. Chlorure d'acétyle. Diacétate de propylglycol.

Les autres alcools polyatomiques se comportent d'une façon analogue; chacun des oxhydriles pouvant être éthérifié, le nombre des éthers possibles croît avec l'atomicité de l'alcool.

115. — Les alcools polyatomiques peuvent former de nombreux anhydrides. Les plus importants sont formés par perte d'eau dans une même molécule d'alcool. Ainsi au glycol $\begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}$, correspond l'oxyde d'éthylène $\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}{>}O$

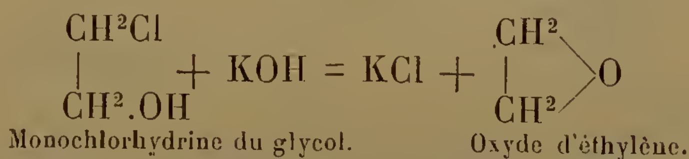
Chose singulière, ces anhydrides ne s'obtiennent pas par l'action directe des déshydratants sur les glycols, qui donne naissance, par transposition moléculaire, à leurs isomères, les aldéhydes :



$$\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix} = H^2O + \begin{matrix} CHO \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Glycol. Aldéhyde.

On les obtient par voie indirecte, en enlevant de l'acide chlorhydrique à leurs éthers monochlorhydriques :

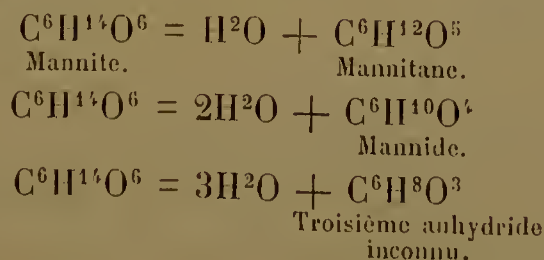


$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix} + KOH = KCl + \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}{>}O$$

Monochlorhydrine du glycol. Oxyde d'éthylène.

Ces oxydes sont de véritables bases, capables de déplacer les oxydes métalliques de leurs sels, de s'unir avec l'eau en reproduisant les alcools primitifs, et avec les acides en formant leurs éthers.

Si l'alcool possède une atomicité supérieure à trois, il peut former des anhydrides de plusieurs degrés. Ainsi la mannite, alcool hexatomique, donne la mannitane, le mannide, et pourrait en donner un troisième



$$C^6H^{14}O^6 = H^2O + C^6H^{12}O^5$$

Mannite. Mannitane.

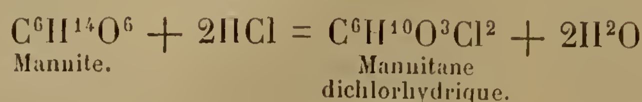
$$C^6H^{14}O^6 = 2H^2O + C^6H^{10}O^4$$

Mannide.

$$C^6H^{14}O^6 = 3H^2O + C^6H^8O^3$$

Troisième anhydride inconnu.

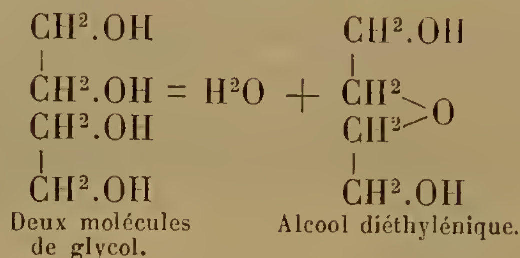
Cette déshydratation se produit si facilement sur les alcools d'atomicité élevée, que, lorsque l'on les éthérifie, on obtient souvent les éthers de leurs anhydrides



$$C^6H^{14}O^6 + 2HCl = C^6H^{10}O^3Cl^2 + 2H^2O$$

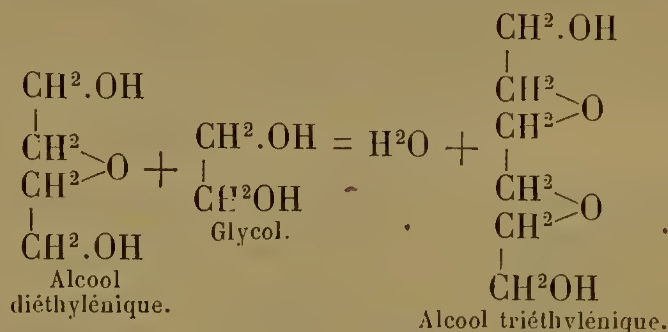
Mannite. Mannitane dichlorhydrique.

116. — Les anhydrides des alcools polyatomiques peuvent encore prendre naissance, à la façon de l'éther ordinaire, par réunion de deux molécules d'alcool avec perte d'une molécule d'eau



Deux molécules de glycol. Alcool diéthylénique.

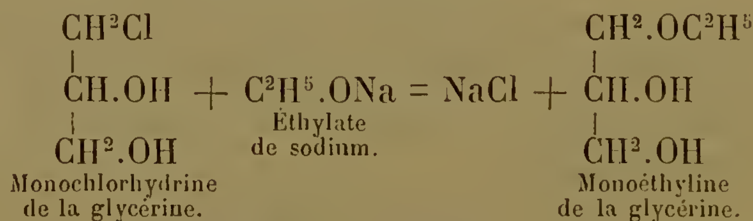
Cet anhydride, dérivé de deux molécules de glycol, est encore un alcool diatomique, il peut donc subir une nouvelle condensation avec une molécule de glycol



Alcool diéthylénique. Glycol. Alcool triéthylénique.

et ainsi de suite.

Les alcools polyatomiques peuvent également donner des anhydrides mixtes avec les alcools monatomiques. On les obtient généralement en faisant réagir les éthers chlorhydriques des premiers sur les dérivés sodés des seconds



Monochlorhydrine de la glycérine. Éthylate de sodium. Monoéthyline de la glycérine.

Ces éthers mixtes sont dédoublés par l'acide iodhydrique en régénérant les éthers iodhydriques des deux alcools.

Enfin, on peut concevoir l'existence d'anhydrides plus complexes, formés par réunion, avec perte d'eau, de plusieurs molé-

cules d'alcools polyatomiques avec leurs premiers anhydrides. Mais ces composés sont généralement incristallisables et non volatils; aussi sont-ils fort mal connus.

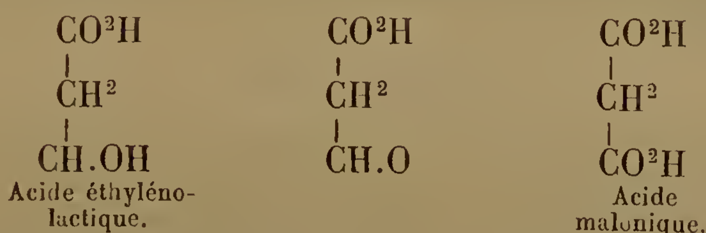
117. — Les alcools polyatomiques se comportent à l'oxydation comme les alcools monatomiques, c'est-à-dire que chaque groupe CH^2OH peut donner naissance à un groupement aldéhydique, puis acide ; chaque groupe secondaire CH.OH fournira de même un groupement acétonique. Il est donc facile d'après cela de prévoir le nombre de dérivés que peut donner à l'oxydation un alcool polyatomique.

Reprenons l'exemple des deux propylgycols cités plus haut :

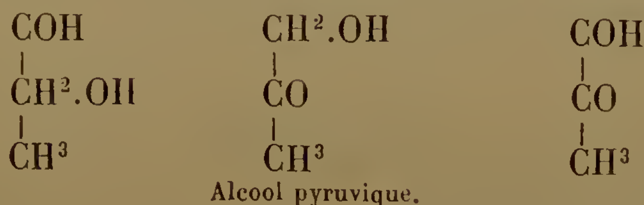
Le premier pourra donner deux aldéhydes



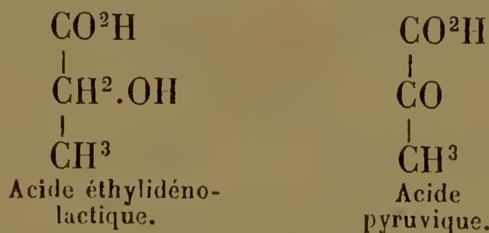
et trois acides


Acide éthyléno-lactique. Acide malonique.

tandis que le second fournirait trois aldéhydes ou acétones

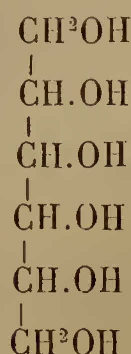
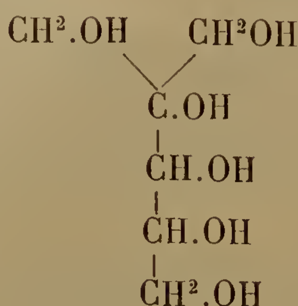
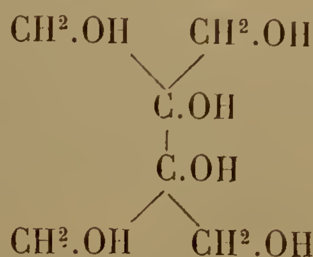

Alcool pyruvique.

et deux acides


Acide éthylidéno-lactique. Acide pyruvique.

En réalité, tous ces composés n'ont pas été obtenus, les composés aldéhydiques de cet ordre étant peu stables; les acides au contraire ont pu être isolés, et, avec le glycol ordinaire, on a même pu obtenir tous les composés aldéhydiques correspondants. Il faut encore remarquer que, de même que tous les oxhydriles n'étaient pas éthérifiés avec la même facilité, de même certains groupes alcooliques échappent à l'oxydation. On connaît en effet

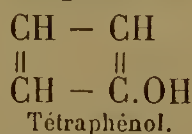
avec certitude au moins deux alcools hexatomiques différents répondant à la formule $C^6H^{14}O^6$: la *mannite* et la *dulcite*. Un d'entre eux doit donc renfermer au moins trois groupes CH^2OH, les trois formules suivantes pouvant seules exprimer les constitutions de ces alcools

par conséquent la mannite ou la dulcite devraient pouvoir fournir à l'oxydation un acide tribasique ou tétrabasique. Cependant on n'a pu obtenir par oxydation de ces composés que de l'acide saccharique et de l'acide mucique $C^4H^4(OH)^4(CO^2H)$, tous deux bibasiques.

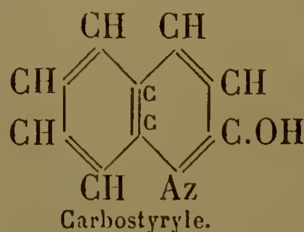
PHÉNOLS.

118. — On appelle *phénols* les dérivés hydroxilés des hydrocarbures où l'oxhydrile est relié directement à un noyau aromatique. Le nom de phénols n'appartient donc pas exclusivement à la série aromatique. Un composé tel que

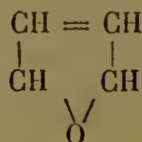

Tétraphénol.

serait un véritable phénol (1).

Les oxyquinoléines et les oxypyridines sont de véritables phénols.


Carbostyryle.

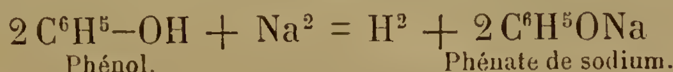
(1) Limpricht avait donné au composé C^4H^4O le nom de tétraphénol, en lui attribuant la constitution ci-dessus. On sait aujourd'hui que l'oxygène fait partie du noyau et que ce composé, que nous décrivons sous le nom de furfurane, a pour formule :



Le véritable tétraphénol est donc inconnu.

On voit que les phénols possèdent le groupement $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$ des alcools tertiaires, dont ils se rapprochent à bien des points de vue.

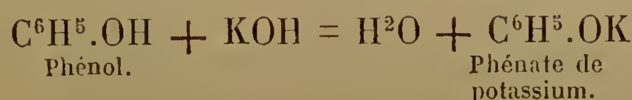
Les phénols sont susceptibles de donner, avec les métaux alcalins, des dérivés métalliques comparables aux alcoolates



$$2\,C^6H^5{-}OH + Na^2 = H^2 + 2\,C^6H^5ONa$$

Phénol. Phénate de sodium.

seulement ces composés ne sont pas détruits par l'eau comme les alcoolates ; aussi peut-on les obtenir en dissolvant directement le phénol dans un alcali.

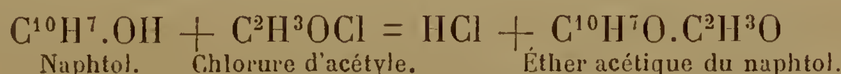


$$C^6H^5.OH + KOH = H^2O + C^6H^5.OK$$

Phénol. Phénate de potassium.

L'eau bouillante les détruit comme les alcoolates.

119. — Les phénols peuvent former des éthers comme les alcools, seulement l'éthérification est beaucoup plus difficile et ne peut plus être obtenue par l'action directe des acides ; il faut avoir recours aux chlorures ou aux anhydrides acides :

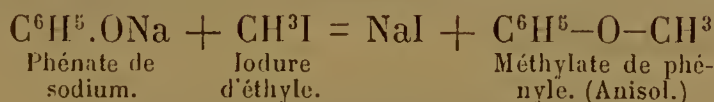


$$C^{10}H^7.OH + C^2H^3OCl = HCl + C^{10}H^7O.C^2H^3O$$

Naphtol. Chlorure d'acétyle. Éther acétique du naphtol.

Mais, inversement, ces éthers une fois obtenus présentent une très grande stabilité. L'eau ne les attaque aucunement à la température de l'ébullition, et les éthers chlorhydriques résistent même à la potasse fondante.

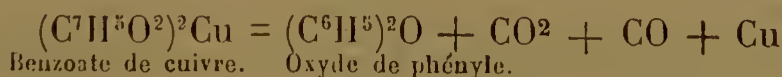
Les phénols peuvent former des anhydrides mixtes, soit avec les alcools, soit entre eux. On obtient les premiers en faisant réagir sur un phénate alcalin un chlorure, bromure, ou iodure alcoolique



$$C^6H^5.ONa + CH^3I = NaI + C^6H^5{-}O{-}CH^3$$

Phénate de sodium. Iodure d'éthyle. Méthylate de phényle. (Anisol.)

Les oxydes mixtes des phénols ne peuvent être ainsi obtenus, puisque les chlorures et bromures phénoliques ne se prêtent pas aux doubles décompositions. On connaît cependant un certain nombre de ces composés, obtenus par voie détournée ; ainsi l'oxyde de phényle s'obtient dans la distillation sèche du benzoate de cuivre



$$(C^7H^5O^2)^2Cu = (C^6H^5)^2O + CO^2 + CO + Cu$$

Benzoate de cuivre. Oxyde de phényle.

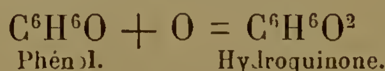
Les déshydratants sont sans action sur les phénols ; ils ne fournissent ni oxydes comparables aux précédents, ni hydrocarbures non saturés. Ce fait les éloigne des alcools tertiaires qui perdent de l'eau si facilement.

A l'oxydation ils ne peuvent donner d'acide ni d'acétone contenant le même nombre d'atomes de carbone qu'eux. Cette propriété les distingue des alcools primaires et secondaires.

120. — En résumé l'oxhydrile phénolique est très stable et se prête beaucoup moins bien que l'oxhydrile alcoolique aux doubles décompositions. Il en résulte que les divers réactifs porteront leur action sur les atomes d'hydrogène du noyau.

Ainsi les phénols donnent avec le chlore, le brome, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, des dérivés chlorés, bromés, sulfonés, nitrés, comme font les hydrocarbures eux-mêmes ; mais, à mesure que le nombre de groupes étrangers augmente dans la molécule, l'oxhydrile phénolique perd peu à peu ses propriétés. Ainsi le phénol C^6H^5,OH est très faiblement acide tandis que le trinitrophénol $C^6H^2(AzO^2)^3OH$ est un acide énergique ; de même, tandis que le chlorure de phényle résiste à l'action de la potasse, le chlorure de trinitrophényle $C^6H^2(AzO^2)^3Cl$ échange son chlore contre de l'oxhydrile sous l'action de la potasse en fusion.

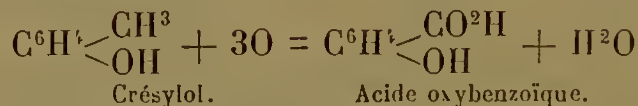
Nous avons vu plus haut que les oxydants sont sans action sur le groupe phénolique ; ils peuvent agir sur le reste de la molécule comme ils feraient sur un hydrocarbure ; l'action est même bien plus énergique. Ainsi le phénol ordinaire, traité par l'acide chromique, donne de l'hydroquinone



$$C^6H^6O + O = C^6H^6O^2$$

Phénol. Hydroquinone.

Si le phénol renferme des chaînes latérales, elles sont converties en groupements acides



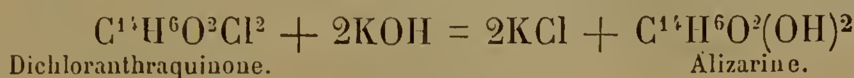
$$C^6H^4{<}^{CH^3}_{OH} + 3O = C^6H^4{<}^{CO^2H}_{OH} + H^2O$$

Crésylol. Acide oxybenzoïque.

121. — Un même corps peut renfermer plusieurs groupes phénoliques, ou à la fois des groupes phénoliques et alcooliques. Dans le premier cas c'est un *phénol polyatomique ;* dans le second, un *alphénol.*

Nous pourrions répéter au sujet des phénols ce que nous avons dit des alcools polyatomiques, à savoir que ces composés ont

toutes les propriétés des divers groupements qu'ils renferment. Notons cependant deux propriétés intéressantes. A mesure que la molécule se complique, les éthers chlorhydriques des phénols se saponifient plus facilement : ainsi la dichloranthraquinone est attaquée par la potasse fondante d'après l'équation :

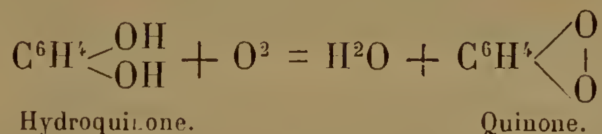


$$C^{14}H^6O^2Cl^2 + 2KOH = 2KCl + C^{14}H^6O^2(OH)^2$$

Dichloranthraquinone. Alizarine.

De même, les phénols polyatomiques sont d'autant plus oxydables qu'ils renferment déjà un plus grand nombre d'oxhydriles : le phénol $C^6H^5(OH)$ est fort peu oxydable à l'air, les diphénols $C^6H^4(OH)^2$ n'absorbent que lentement l'oxygène de l'air en présence des alcalis, tandis que le pyrogallol $C^6H^3(OH)^3$ l'absorbe énergiquement en donnant naissance à des matières colorantes complexes.

122. — L'oxydation de certains diphénols donne naissance à des corps singuliers que l'on appelle des *quinones :*

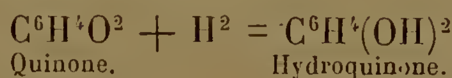


Hydroquinone. Quinone.

Tous les diphénols ne possèdent pas cette propriété, ainsi sur les trois corps ayant pour formule $C^6H^4(OH)^2$, un seul est susceptible de donner une quinone.

Nous verrons plus loin la cause de cette particularité.

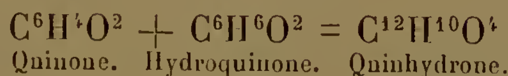
Ces quinones sont capables de fixer deux atomes d'hydrogène en reproduisant le diphénol primitif



$$C^6H^4O^2 + H^2 = C^6H^4(OH)^2$$

Quinone. Hydroquinone.

Ils peuvent également s'unir avec ces mêmes diphénols en donnant les *quinhydrones*



$$C^6H^4O^2 + C^6H^6O^2 = C^{12}H^{10}O^4$$

Quinone. Hydroquinone. Quinhydrone.

Ces propriétés rapprochent les quinones des acétones avec lesquelles on les a longtemps confondues.

123. — Les *alphénols* participent des propriétés des alcools et des phénols. Prenons comme exemple le mieux étudié l'alphénol salicylique



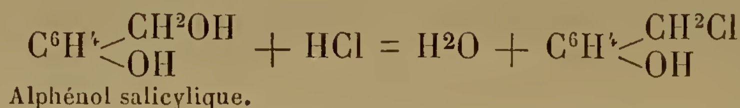
Le perchlorure de phosphore le transformera en éther dichlorhydrique



et la potasse alcoolique saponifiera facilement le groupe CH^2Cl en donnant un éther monochlorhydrique

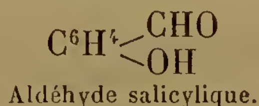


On obtiendra un isomère de cet éther monochlorhydrique en traitant directement l'alphénol salicylique par l'acide chlorhydrique

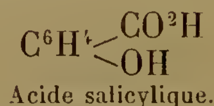


Alphénol salicylique.

Enfin cet alphénol donnera par oxydation d'abord l'aldéhyde, puis l'acide salicyliques.



Aldéhyde salicylique.

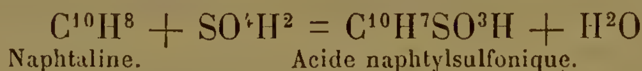


Acide salicylique.

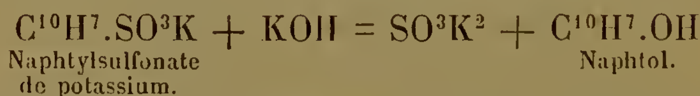
Toutes ces propriétés découlent de celles que nous avons constatées pour les alcools et pour les phénols.

124. — Les phénols se rencontrent dans un grand nombre de produits pyrogénés tels que les divers goudrons, leur stabilité leur permettant de résister à l'action de la chaleur.

α. On peut les faire dériver des hydrocarbures cycliques, non plus en passant par les dérivés chlorés, puisque nous savons que ceux-ci ne sont pas décomposables par la potasse, mais au moyen des dérivés sulfonés (Würtz, Kékulé, Dusart).



Naphtaline. Acide naphtylsulfonique.

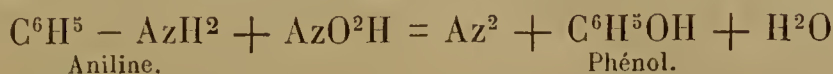


Naphtylsulfonate de potassium. Naphtol.

L'hydrocarbure est dissous dans l'acide sulfurique concentré, ou mieux dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide fumant. Lorsque la réaction est terminée, on convertit l'acide formé en sel de baryum ou de calcium, ce qui permet d'éliminer l'excès d'acide sulfurique. Le sel de baryum est transformé en sel de potassium par addition d'une solution de sulfate de potassium,

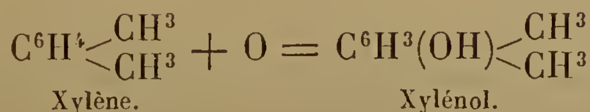
puis fondu avec de la potasse caustique dans une capsule d'argent.

β. On peut encore transformer les hydrocarbures en dérivés nitrés, réduire ceux-ci en amines, puis les décomposer par le nitrite de sodium en solution alcaline (P. Griess) :



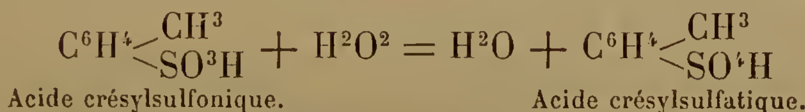
$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5 - AzH^2} + AzO^2H = Az^2 + \underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5OH} + H^2O$$

γ. Les hydrocarbures fixent directement l'ozone, ou l'oxygène en présence de chlorure d'aluminium (Friedel et Crafts) en donnant un phénol



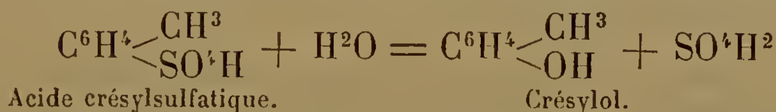
$$\underset{\text{Xylène.}}{C^6H^4{<}^{CH^3}_{CH^3}} + O = \underset{\text{Xylénol.}}{C^6H^3(OH){<}^{CH^3}_{CH^3}}$$

δ. Enfin l'eau oxygénée transforme les hydrocarbures en phénol en présence d'un excès d'acide sulfurique (Hanriot). Le mécanisme de la réaction est probablement le suivant : il se forme d'abord un dérivé sulfoné par l'action de l'acide sulfurique sur l'hydrocarbure, et celui-ci est converti par l'eau oxygénée en dé-



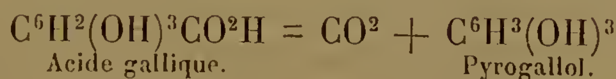
$$\underset{\text{Acide crésylsulfonique.}}{C^6H^4{<}^{CH^3}_{SO^3H}} + H^2O^2 = H^2O + \underset{\text{Acide crésylsulfatique.}}{C^6H^4{<}^{CH^3}_{SO^4H}}$$

rivé sulfaté ; ce dernier, peu stable, se décompose par l'eau à l'ébullition en régénérant l'acide sulfurique et donnant un phénol



$$\underset{\text{Acide crésylsulfatique.}}{C^6H^4{<}^{CH^3}_{SO^4H}} + H^2O = \underset{\text{Crésylol.}}{C^6H^4{<}^{CH^3}_{OH}} + SO^4H^2$$

Les réactions que nous venons d'exposer permettent également de préparer les phénols polyatomiques en partant des hydrocarbures et employant les dérivés disulfonés ou dinitrés ; ces phénols polyatomiques sont aussi fréquemment des produits de dédoublement de substances complexes que l'on trouve toutes formées dans la nature



$$\underset{\text{Acide gallique.}}{C^6H^2(OH)^3CO^2H} = CO^2 + \underset{\text{Pyrogallol.}}{C^6H^3(OH)^3}$$

ALDÉHYDES

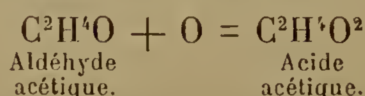
s. page 303

125. — Les aldéhydes sont le premier degré d'oxydation des alcools. Leur nom d'aldéhyde (*alcool dehydrogenatum*) rappelle qu'elles en dérivent par perte d'hydrogène. Nous savons d'autre

part (§ 113) que l'on peut les envisager comme les anhydrides de glycols où les deux oxhydriles seraient attachés au même atome de carbone.

Les alcools qui donnent naissance à des composés de cet ordre peuvent être primaires ou secondaires, et les aldéhydes qui en dérivent, auront elles-mêmes une différence analogue. On désigne les aldéhydes secondaires sous le nom d'*acétones;* mais leur analogie avec les aldéhydes proprement dites est telle, que, pour éviter des redites, nous décrirons simultanément les deux classes de composés.

Les alcools primaires peuvent donner un acide comme produit d'oxydation ultime; au contraire, le dernier terme de l'oxydation d'un alcool secondaire est une acétone. Or les aldéhydes proprement dites s'oxydent avec la plus grande facilité en donnant un acide

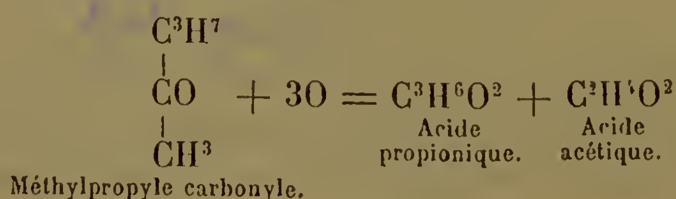


tandis que les acétones se dédoublent par oxydation suivant une loi que nous étudions plus loin.

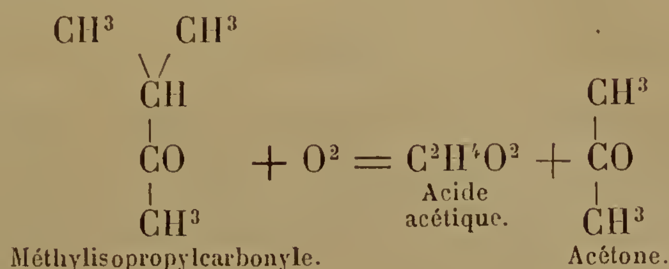
126. — Certaines aldéhydes, telles que l'aldéhyde benzoïque, fixent directement l'oxygène de l'air pour se transformer en acides; d'autres ont besoin de la présence de mousse de platine ou au moins d'un corps poreux. Mais la plupart des oxydants cèdent leur oxygène aux aldéhydes.

Un grand nombre de sels métalliques sont ainsi ramenés à l'état d'oxydes inférieurs ou même de métal. La liqueur cupropotassique (tartrate basique de cuivre et de potasse) est réduite à l'état d'oxyde cuivreux; le nitrate d'argent ammoniacal passe à l'état d'argent métallique. Il est encore à remarquer que l'oxydation des aldéhydes se fait plus facilement en liqueur alcaline qu'en liqueur neutre ou acide.

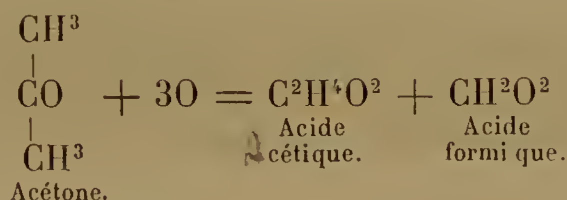
127. — L'oxydation des acétones s'effectue suivant une loi qui a été formulée par Popoff (*Bull. Soc. chim.*, 17, p. 268). L'acétone se scinde en deux parties, le groupe CO restant avec le groupe hydrocarboné le plus simple



Dans le cas actuel, l'oxydation fournit donc un mélange d'acides acétique et propionique; mais si l'on avait oxydé de même son isomère le *méthylisopropylcarbonyle*, l'oxydation aurait d'abord fourni de l'acide acétique et de l'acétone, le groupe isopropyle ne pouvant fournir un acide.

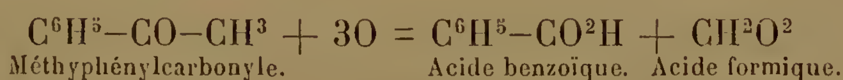


L'acétone formée se serait à son tour scindée en acides acétique et formique, d'après la règle précédente :



de façon que le méthylisopropylcarbonyle aurait finalement fourni un mélange d'acides acétique et formique.

La règle précédente comporte toutefois une exception. Quand une acétone renferme un groupe cyclique directement uni au carbonyle CO, ces deux groupes ne se séparent pas; ainsi le méthylphénylcarbonyle donnera de l'acide formique et de l'acide benzoïque d'après l'équation :

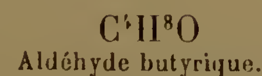


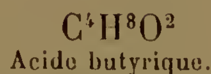
bien que le groupe CH^3 soit moins complexe que le groupe C^6H^5.

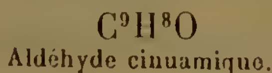
La nature des produits de dédoublement des acétones fournit donc un renseignement précieux pour élucider leur constitution et celle des alcools secondaires dont elles dérivent.

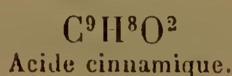
Les acétones sont moins facilement oxydables que les aldéhydes. Elles réduisent cependant, comme ces dernières, la liqueur cupropotassique et le nitrate d'argent ammoniacal.

128. — On désigne les aldéhydes d'après le nom de l'acide qu'elles fournissent par oxydation.

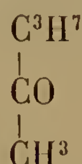








La nomenclature des acétones est plus compliquée et a changé bien des fois. On les a envisagées comme les méthylure, éthylure, etc., radicaux acides; ainsi on désignait le composé



sous les noms de *propylure d'acétyle* ($C^3H^7—C^2H^3O$) ou de *méthylure de butyryle* ($CH^3—C^4H^7O$) ou, ce qui revient au même, sous les noms de *propylacétyle* et *méthylbutyryle*, suivant que l'on considérait le groupe CO comme uni avec l'un ou l'autre des restes hydrocarbonés.

On a proposé ensuite d'énoncer le nom des deux radicaux qui entrent dans la constitution en y ajoutant le mot acétone. Ainsi le corps précédent devenait la *méthylpropylacétone*. Cette nomenclature donne lieu à des confusions avec les dérivés de substitution de l'acétone ordinaire. La dichloracétone étant $C^3H^4OCl^2$, la méthylpropylacétone serait par analogie le corps $C^3H^4O{<}{}^{C^3H^7}_{CH^3}$ et non le corps cité plus haut.

Pour éviter toute confusion, nous considérerons toutes les acétones comme dérivant par substitution du chlorure de carbonyle $CO{<}{}^{Cl}_{Cl}$ et alors le corps $CO{<}{}^{C^3H^7}_{CH^3}$ sera appelé le *méthylpropylcarbonyle*.

129. — Les aldéhydes se polymérisent, et cela d'autant plus facilement que l'on a affaire aux termes inférieurs de la série. Cette polymérisation donne naissance à des corps bien différents. Les uns, tels que les *métaldéhydes* et les *paraldéhydes*, reproduisent facilement l'aldéhyde primitive, tandis que les autres, tels que les *aldols*, sont des composés stables, non susceptibles de se dédoubler. Ceci tient à ce que les molécules d'aldéhyde sont réunies par l'oxygène dans les premiers composés, et par le carbone dans les seconds.

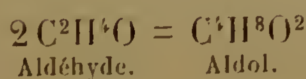
La poylmérisation des aldéhydes s'effectue sous les influences les plus diverses : les acides, certains sels neutres, tels que le chlorure de zinc ou l'acétate de potassium, opèrent cette transformation, souvent brusquement et avec grand dégagement de chaleur.

La modification la plus fréquente est la modification *para*. Sa

densité de vapeur nous apprend qu'elle est formée par condensation de trois molécules d'aldéhyde. Elle diffère des aldéhydes, par un point d'ébullition plus élevée, et par la difficulté avec laquelle elle réduit la liqueur cupropotassique. A l'ébullition, elle se dissocie en trois molécules d'aldéhyde.

Les *métaldéhydes* sont des corps solides, également formés par la condensation de trois molécules d'aldéhyde. Elles se produisent plus difficilement que la modification para, et sous des influences encore mal connues. Elles se décomposent lorsque l'on les chauffe ou même lorsque l'on les dissout dans un liquide; elles ne réduisent pas la liqueur cupropotassique.

Les corps connus sous le nom d'*aldols* sont encore des polymères des aldéhydes dont ils dérivent.



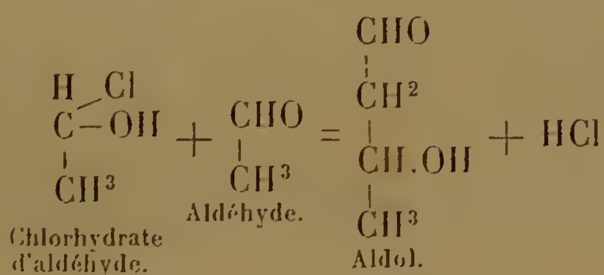
$$2\,C^2H^4O = C^4H^8O^2$$
Aldéhyde. Aldol.

ils ne peuvent plus se dédoubler en plusieurs molécules d'aldéhydes, l'union ayant lieu entre deux atomes de carbone. Ils prennent naissance de la façon suivante : l'aldéhyde, laissée au contact d'acide chlorhydrique, donne un éther chlorhydrique



Aldéhyde. Chlorhydrate d'aldéhyde.

qui réagit sur une seconde molécule d'aldéhyde selon l'équation :

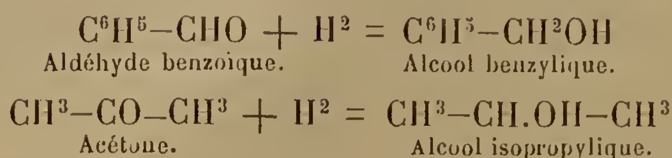


Chlorhydrate d'aldéhyde. Aldéhyde. Aldol.

On voit donc qu'un des groupes caractéristiques de l'aldéhyde a été transformé dans le groupement des alcools secondaires CH. OH; aussi nous étudierons donc plus loin les aldols avec les aldéhydes-alcools.

130. — Les aldéhydes, primaires ou secondaires, peuvent fixer de l'hydrogène pour régénérer l'alcool dont elles dérivent. Chose singulière, l'hydrogène naissant dégagé par le zinc et l'acide sulfurique, est à peu près sans action sur elles, tandis que celui que

produit le sodium ou son amalgame les transforme facilement (Würtz).



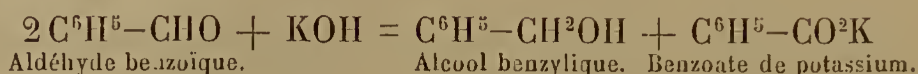
$$C^6H^5{-}CHO + H^2 = C^6H^5{-}CH^2OH$$

Aldéhyde benzoïque. Alcool benzylique.

$$CH^3{-}CO{-}CH^3 + H^2 = CH^3{-}CH.OH{-}CH^3$$

Acétone. Alcool isopropylique.

131. — Les alcalis réagissent sur les aldéhydes en donnant un acide et un alcool.

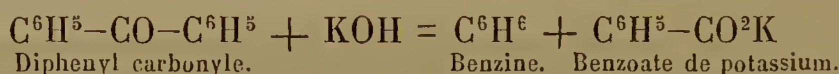


$$2\,C^6H^5{-}CHO + KOH = C^6H^5{-}CH^2OH + C^6H^5{-}CO^2K$$

Aldéhyde benzoïque. Alcool benzylique. Benzoate de potassium.

Cette réaction ne s'observe pas dans les termes inférieurs de la série grasse, dont les aldéhydes sont entièrement détruites par les alcalis.

Les acétones sont moins vivement attaquées dans les mêmes conditions; cependant celles de la série aromatique éprouvent un dédoublement fort net.

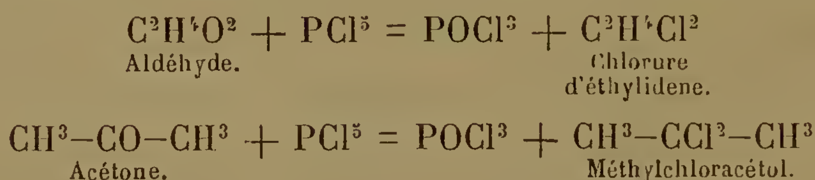


$$C^6H^5{-}CO{-}C^6H^5 + KOH = C^6H^6 + C^6H^5{-}CO^2K$$

Diphenyl carbonyle. Benzine. Benzoate de potassium.

132. — Les aldéhydes sont en réalité les anhydrides de certains alcools diatomiques; elles donnent facilement naissance aux éthers de ces glycols.

Le perchlorure et le perbromure de phosphore remplacent l'oxygène de l'aldéhyde par du chlore ou du brome



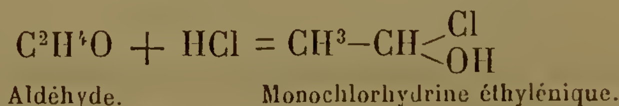
$$C^2H^4O^2 + PCl^5 = POCl^3 + C^2H^4Cl^2$$

Aldéhyde. Chlorure d'éthylidene.

$$CH^3{-}CO{-}CH^3 + PCl^5 = POCl^3 + CH^3{-}CCl^2{-}CH^3$$

Acétone. Méthylchloracétol.

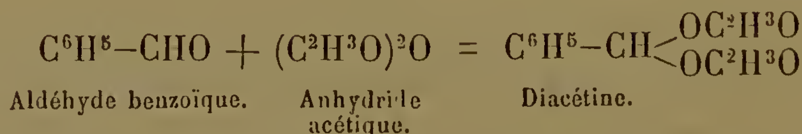
Les aldéhydes s'unissent facilement avec les acides en donnant les éthers monoacides des glycols correspondants :



$$C^2H^4O + HCl = CH^3{-}CH{<}^{Cl}_{OH}$$

Aldéhyde. Monochlorhydrine éthylénique.

Avec les anhydrides acides, ils fournissent des éthers disubstitués :

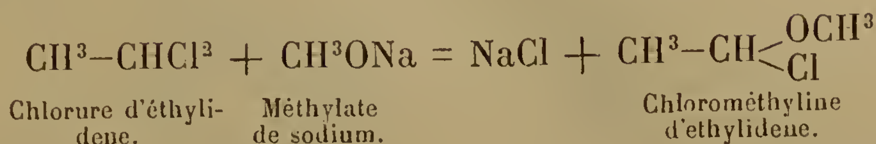


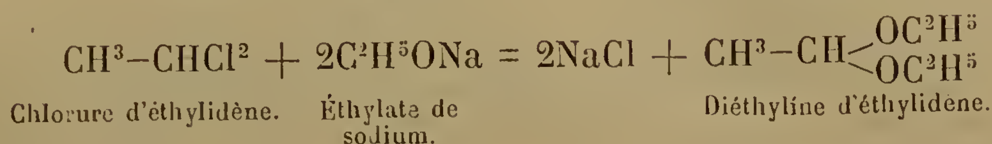
$$C^6H^5{-}CHO + (C^2H^3O)^2O = C^6H^5{-}CH{<}^{OC^2H^3O}_{OC^2H^3O}$$

Aldéhyde benzoïque. Anhydride acétique. Diacétine.

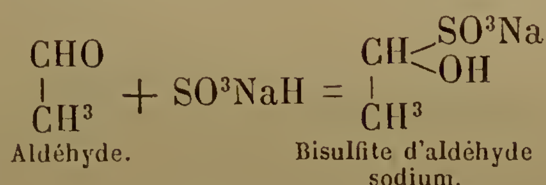
Lorsque l'on met ces éthers en présence des alcools, ou mieux

des alcools sodés, ils échangent un ou plusieurs de leurs groupes acides contre des radicaux alcooliques (Würtz).


Chlorure d'éthylidene. Méthylate de sodium. Chlorométhyline d'ethylidene.


Chlorure d'éthylidène. Éthylate de sodium. Diéthyline d'éthylidène.

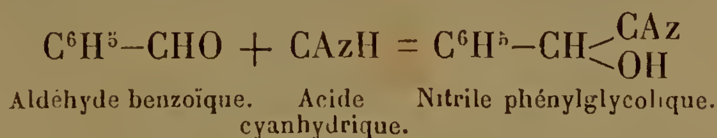
Les aldéhydes s'unissent avec les bisulfites alcalins en donnant de véritables éthers sulfureux.


Aldéhyde. Bisulfite d'aldéhyde sodium.

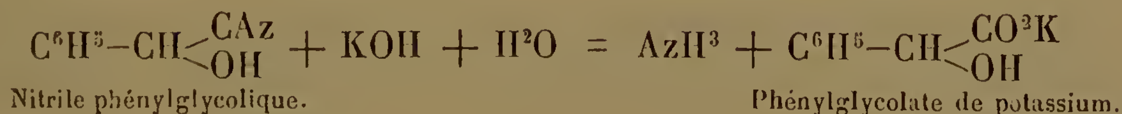
On utilise souvent le peu de solubilité de ces composés pour isoler les aldéhydes des matières étrangères qui les accompagnent. Ils sont facilement détruits par les alcalis ou les carbonates alcalins avec formation d'un sulfite neutre et régénération de l'aldéhyde.

Les acétones fournissent des dérivés analogues, mais seulement lorsqu'elles renferment un groupe méthyle. Ainsi le diéthylcarbonyle $C^2H^5—CO—C^2H^5$ n'en donne pas, tandis que son isomère, le méthylpropylcarbonyle $C^3H^7—CO—CH^3$, fournit un composé cristallisé avec le bisulfite de sodium.

L'acide cyanhydrique s'unit aussi aux aldéhydes :

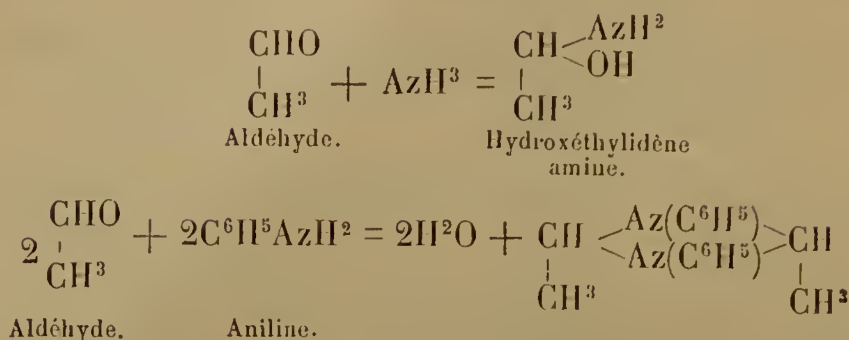

Aldéhyde benzoïque. Acide cyanhydrique. Nitrile phénylglycolique.

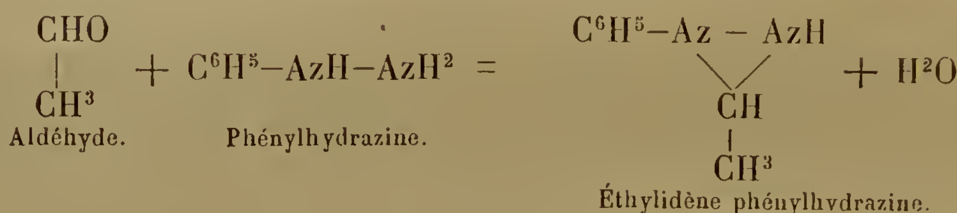
mais le composé formé est un véritable nitrile qui donne par saponification, non pas un cyanure et l'aldéhyde, mais un acide alcool et de l'ammoniaque.


Nitrile phénylglycolique. Phénylglycolate de potassium.

133. — L'ammoniaque et les ammoniaques composées s'unissent avec les aldéhydes et les acétones, en formant des corps souvent

très complexes, dont les plus simples et les plus importants se forment d'après les deux équations :



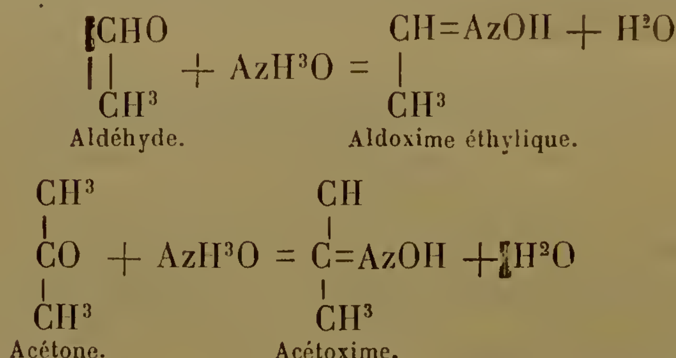


Les premiers régénèrent facilement l'aldéhyde lorsqu'on les traite par un acide, aussi les désigne-t-on fréquemment sous le nom d'aldéhydates ; les seconds au contraire sont des bases organiques complexes que les acides ne dédoublent pas. Les aldéhydes s'unissent facilement avec les hydrazines en formant des composés du même ordre que nous étudions plus loin (§ 173) (Fischer).

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH^3 \end{array} + C^6H^5\text{—}AzH\text{—}AzH^2 = \begin{array}{c} C^6H^5\text{—}Az - AzH \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array} + H^2O$$

Aldéhyde. Phénylhydrazine. Éthylidène phénylhydrazine.

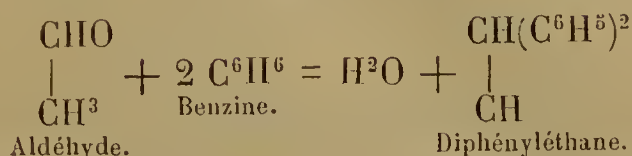
L'hydroxylamine AzH^3O se combine aux aldéhydes et aux acétones en formant deux nouvelles classes de composés, les *aldoximes* et les *acétoximes*, qui prennent naissance comme les précédents avec élimination d'eau (V. Meyer et Janny, *Bull. Soc. chim.*, 38, p. 562 et 39, p. 522).



Ces composés se dédoublent de nouveau par l'action des acides, en donnant un sel d'hydroxylamine et l'aldéhyde ou l'acétone primitives.

134. — Les aldéhydes réagissent sur les composés cycliques, en présence d'un excès d'acide sulfurique. Il se forme de l'eau,

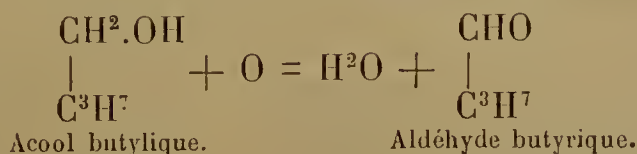
et l'oxygène aldéhydique est remplacé par deux restes aromatiques (Baeyer, *Bull. Soc. chim.*, 20, p. 207) :



$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{\begin{matrix} CHO \\ | \\ CH^3 \end{matrix}} + \underset{\text{Benzine.}}{2\,C^6H^6} = H^2O + \underset{\text{Diphényléthane.}}{\begin{matrix} CH(C^6H^5)^2 \\ | \\ CH \end{matrix}}$$

135. Modes de formation. — Les aldéhydes proprement dites prennent naissance :

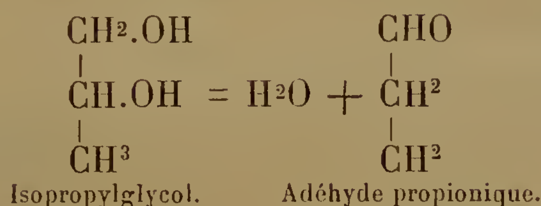
α. Par déshydrogénation d'un alcool primaire :



$$\underset{\text{Acool butylique.}}{\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ C^3H^7 \end{matrix}} + O = H^2O + \underset{\text{Aldéhyde butyrique.}}{\begin{matrix} CHO \\ | \\ C^3H^7 \end{matrix}}$$

Les oxydants les plus fréquemment employés pour cette transformation sont l'acide chromique ou le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

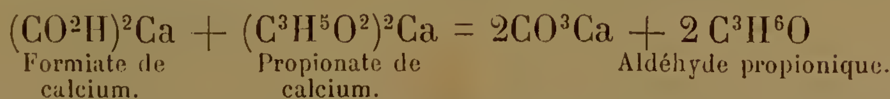
β. La déshydratation des glycols fournit les aldéhydes, par suite d'une transposition moléculaire



$$\underset{\text{Isopropylglycol.}}{\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{matrix}} = H^2O + \underset{\text{Adéhyde propionique.}}{\begin{matrix} CHO \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}}$$

Cette déshydratation s'effectue lorsque l'on chauffe en tubes scellés à 200° ces glycols ou leurs éthers avec de l'eau.

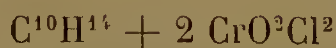
γ. On obtient encore les aldéhydes en chauffant au rouge un mélange de sels de calcium de l'acide formique et de l'acide dont on veut obtenir l'aldéhyde



$$\underset{\text{Formiate de calcium.}}{(CO^2H)^2Ca} + \underset{\text{Propionate de calcium.}}{(C^3H^5O^2)^2Ca} = 2CO^3Ca + \underset{\text{Aldéhyde propionique.}}{2\,C^3H^6O}$$

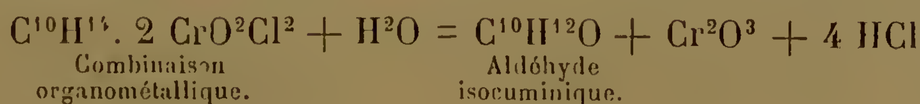
δ. Le chlorure de chromyle CrO^2Cl^2 réagit sur les hydrocarbures aromatiques contenant des chaînes latérales, en donnant des aldéhydes (Etard).

La réaction se passe en deux phases distinctes; ainsi avec le cymène, $C^{10}H^{14}$, on obtient d'abord une combinaison organométallique



$$C^{10}H^{14} + 2\,CrO^2Cl^2$$

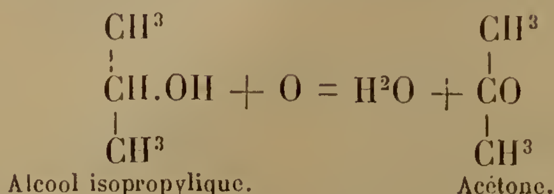
que l'eau décompose en donnant l'aldéhyde isocuminique



$$\underset{\text{Combinaison organométallique.}}{C^{10}H^{14}.\,2\,CrO^2Cl^2} + H^2O = \underset{\text{Aldéhyde isocuminique.}}{C^{10}H^{12}O} + Cr^2O^3 + 4\,HCl$$

136. — Les acétones prennent naissance :

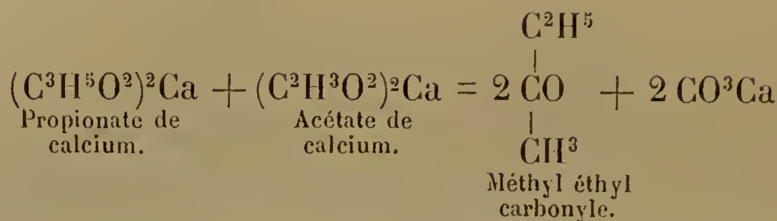
α. Par oxydation d'un alcool secondaire :



$$CH^3{-}CH.OH{-}CH^3 + O = H^2O + CH^3{-}CO{-}CH^3$$

Alcool isopropylique. Acétone.

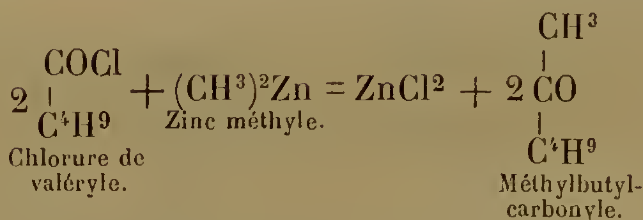
β. Par distillation sèche d'un sel de calcium ou d'un mélange de sels de calcium



$$(C^3H^5O^2)^2Ca + (C^2H^3O^2)^2Ca = 2\,C^2H^5{-}CO{-}CH^3 + 2\,CO^3Ca$$

Propionate de calcium. Acétate de calcium. Méthyl éthyl carbonyle.

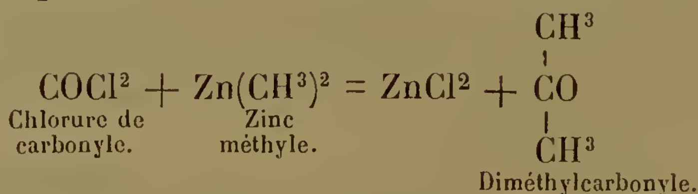
γ. Par l'action des chlorures acides sur les dérivés organométalliques des hydrocarbures (Pebal et Freund, Bouttlerow).



$$2\,COCl{-}C^4H^9 + (CH^3)^2Zn = ZnCl^2 + 2\,CH^3{-}CO{-}C^4H^9$$

Chlorure de valéryle. Zinc méthyle. Méthylbutyl-carbonyle.

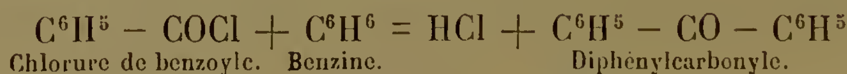
Le chlorure de carbonyle $COCl^2$ donne, dans ces conditions, les acétones symétriques



$$COCl^2 + Zn(CH^3)^2 = ZnCl^2 + CH^3{-}CO{-}CH^3$$

Chlorure de carbonyle. Zinc méthyle. Diméthylcarbonyle.

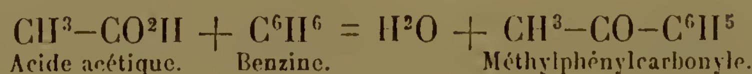
δ. On peut obtenir plus simplement les acétones renfermant au moins un noyau aromatique, en faisant réagir les chlorures acides sur les hydrocarbures aromatiques en présence de chlorure d'aluminium (Friedel et Crafts)



$$C^6H^5 - COCl + C^6H^6 = HCl + C^6H^5 - CO - C^6H^5$$

Chlorure de benzoyle. Benzine. Diphénylcarbonyle.

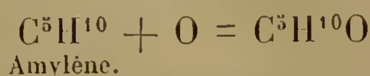
ε. Les acides réagissent sur les hydrocarbures aromatiques en présence d'un déshydratant énergique, tel que l'acide phosphorique (Collaritz et Merz).



$$CH^3{-}CO^2H + C^6H^6 = H^2O + CH^3{-}CO{-}C^6H^5$$

Acide acétique. Benzine. Méthylphénylcarbonyle.

Enfin certains hydrocarbures donnent directement des acétones par oxydation. Tel est l'amylène

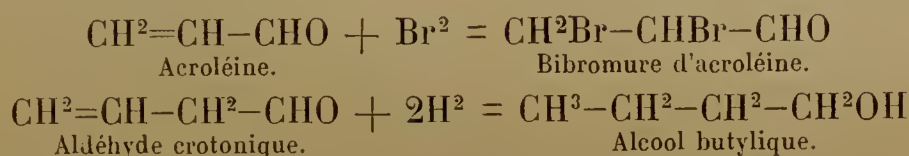


$$C^5H^{10} + O = C^5H^{10}O$$

Amylène.

137. Aldéhydes polyatomiques. — La fonction aldéhydique peut se répéter plusieurs fois dans le même composé, ou coexister avec d'autres fonctions. On a alors une *aldéhyde polyatomique*.

Les aldéhydes peuvent être non saturées. Elles présentent alors des réactions d'addition, dues à leurs deux fonctions aldéhydique et non saturée.



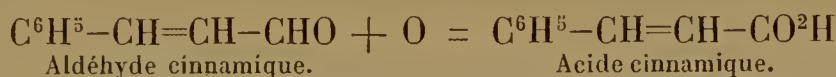
$$CH^2{=}CH{-}CHO + Br^2 = CH^2Br{-}CHBr{-}CHO$$

Acroléine. — Bibromure d'acroléine.

$$CH^2{=}CH{-}CH^2{-}CHO + 2H^2 = CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2OH$$

Aldéhyde crotonique. — Alcool butylique.

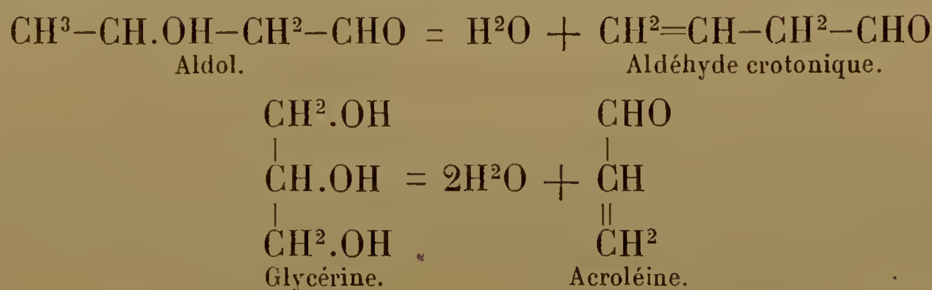
Elles peuvent fixer de l'oxygène en donnant un acide non saturé



$$C^6H^5{-}CH{=}CH{-}CHO + O = C^6H^5{-}CH{=}CH{-}CO^2H$$

Aldéhyde cinnamique. — Acide cinnamique.

Ces aldéhydes prennent naissance par déshydratation des aldéhydes alcools ou des alcools polyatomiques



$$CH^3{-}CH.OH{-}CH^2{-}CHO = H^2O + CH^2{=}CH{-}CH^2{-}CHO$$

Aldol. — Aldéhyde crotonique.

$$\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix} = 2H^2O + \begin{matrix} CHO \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{matrix}$$

Glycérine. — Acroléine.

138. — Les *aldéhydes alcools* peuvent renfermer un ou plusieurs groupes alcooliques.

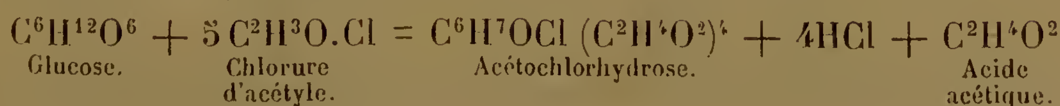
L'aldol, dont nous venons de parler, n'en renferme qu'un; mais les plus intéressantes des aldéhydes-alcools sont les *glucoses*, qui renferment cinq groupes alcooliques et un groupe aldéhydique, ainsi que le montre leur transformation en mannite ou dulcite sous l'action de l'hydrogène naissant.



$$C^5H^6(OH)^5{-}CHO + H^2 = C^6H^6(OH)^6$$

Glucose. — Mannite.

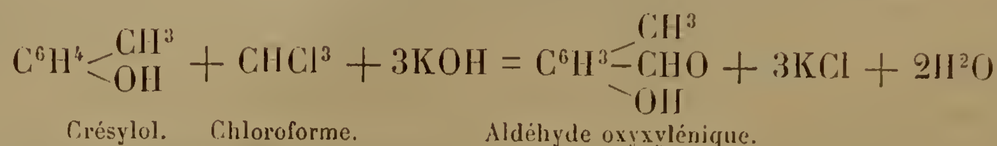
L'action des anhydrides acides permet d'y remplacer 5 atomes d'hydrogène, et jamais plus



$$C^6H^{12}O^6 + 5\,C^2H^3O.Cl = C^6H^7OCl\,(C^2H^4O^2)^4 + 4HCl + C^2H^4O^2$$

Glucose. — Chlorure d'acétyle. — Acétochlorhydrose. — Acide acétique.

Un corps aldéhydique peut également renfermer un ou plusieurs groupes phénoliques; tel est le cas de l'aldéhyde salicylique, de la vanilline, qui est en même temps non saturée. Ces aldéhydes s'obtiennent facilement en faisant réagir le chloroforme sur les phénols en solution potassique.



$$C^6H^4{<}^{CH^3}_{OH} + CHCl^3 + 3KOH = C^6H^3{\equiv}(CH^3)(CHO)(OH) + 3KCl + 2H^2O$$

Crésylol. Chloroforme. Aldéhyde oxyxylénique.

139. — On connaît des composés qui renferment à la fois plusieurs groupes aldéhydiques ou acétoniques. Chaque groupe apparaît alors avec les propriétés que nous lui avons décrites. Ainsi le glyoxal



$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ CHO \end{array}$$

aldéhyde biprimaire, donnera, par l'action de l'hydrogène naissant, le glycol $\begin{array}{c} CH^2OH \\ | \\ CH^2OH \end{array}$ et par l'oxydation, un acide bibasique, l'acide oxalique $\begin{array}{c} CO^2H \\ | \\ CO^2H \end{array}$; tandis que le dibutyryle

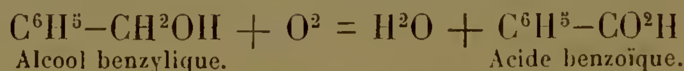


$$C^3H^7-CO-CO-C^3H^7$$

hydrogéné par l'amalgame de sodium fournira un glycol bisecondaire $C^3H^7-CH.OH-CH.OH-C^3H^7$ et ne pourra donner à l'oxydation aucun acide sans subir de dédoublement.

ACIDES

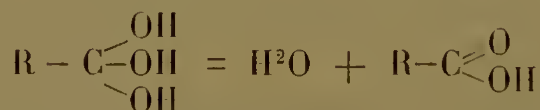
Les acides prennent naissance par oxydation des alcools et remplacement des deux atomes d'hydrogène par un d'oxygène



$$C^6H^5-CH^2OH + O^2 = H^2O + C^6H^5-CO^2H$$

Alcool benzylique. Acide benzoïque.

On peut encore les envisager comme les anhydrides d'alcools triatomiques dont les trois oxhydriles seraient attachés au même carbone



$$R-C{\equiv}(OH)^3 = H^2O + R-C{<}^{O}_{OH}$$

Ces deux manières d'envisager les acides nous conduisent donc

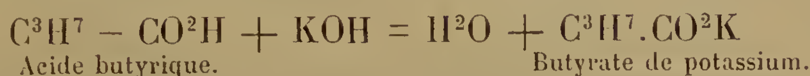
à y admettre l'existence d'un groupe CO^2H monatomique, dont par conséquent nous devons considérer les affinités groupées comme le montre le schéma



$$HO - \underset{|}{C} = O$$

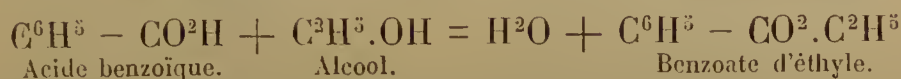
Ce groupement spécial a reçu le nom de *carboxyle*.

140. — La propriété saillante des acides est la facilité avec laquelle ils échangent l'atome d'hydrogène de leur carboxyle en formant des sels et des éthers



$$C^3H^7 - CO^2H + KOH = H^2O + C^3H^7.CO^2K$$

Acide butyrique. — Butyrate de potassium.

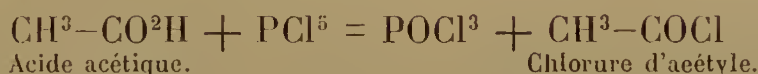


$$C^6H^5 - CO^2H + C^2H^5.OH = H^2O + C^6H^5 - CO^2.C^2H^5$$

Acide benzoïque. — Alcool. — Benzoate d'éthyle.

Les sels et les éthers sont à leur tour capables de régénérer l'acide dont ils dérivent, quand on les traite par un acide plus énergique.

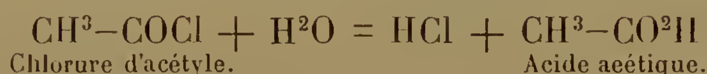
141. — Le perchlorure et le perbromure de phosphore réagissent sur les acides comme sur les alcools et les phénols, en remplaçant un oxhydrile par du chlore ou du brome (Gehrardt, *Ann. Chim. Phys.* 1852, p. 264).



$$CH^3-CO^2H + PCl^5 = POCl^3 + CH^3-COCl$$

Acide acétique. — Chlorure d'acétyle.

L'eau décompose facilement ces chlorures en donnant de l'acide chlorhydrique et reproduisant l'acide qui leur a donné naissance :

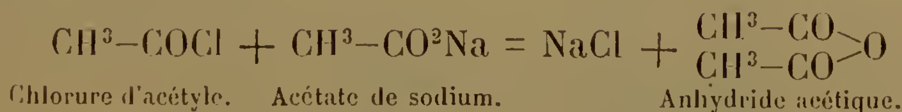


$$CH^3-COCl + H^2O = HCl + CH^3-CO^2H$$

Chlorure d'acétyle. — Acide acétique.

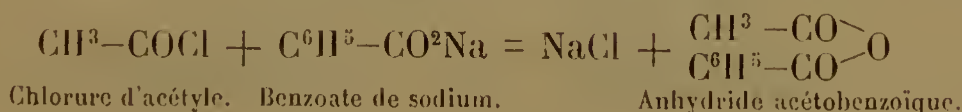
Cette réaction nous permet de comprendre pourquoi ces chlorures ne se forment pas par l'action de l'acide chlorhydrique sur les acides, l'eau qui prend naissance en même temps les décomposant au fur et à mesure.

Ces chlorures réagissent sur les sels des acides organiques, en donnant de véritables anhydrides où un atome d'oxygène unit deux radicaux acides :



$$CH^3-COCl + CH^3-CO^2Na = NaCl + \begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}{>}O$$

Chlorure d'acétyle. — Acétate de sodium. — Anhydride acétique.



$$CH^3-COCl + C^6H^5-CO^2Na = NaCl + \begin{matrix} CH^3-CO \\ C^6H^5-CO \end{matrix}{>}O$$

Chlorure d'acétyle. — Benzoate de sodium. — Anhydride acétobenzoïque.

L'eau décompose ces anhydrides en deux molécules d'acide

$$\begin{matrix} CH^3-CO \\ C^6H^5-CO \end{matrix}\!\!>\!O + H^2O = CH^3-CO^2H + C^6H^5-CO^2H$$

Anhydride acétobenzoïque. Acide acétique. Acide benzoïque.

L'ammoniaque réagit sur ces chlorures et ces anhydrides en donnant des *amides*

$$(C^2H^3O)^2O + 2AzH^3 = H^2O + 2C^2H^3O-AzH^2$$

Anhydride acétique. Acétamide.

Les composés organométalliques et les hydrocarbures en présence de chlorure d'aluminium réagissent sur les chlorures acides en donnant des acétones.

$$2C^6H^5-COCl + Zn(CH^3)^2 = ZnCl^2 + 2C^6H^5-CO-CH^3$$

Chlorure de benzoyle. Zinc méthyle. Méthylphénylcarbonyle.

142. — Cet atome d'oxygène, que l'on appelle *acétonique*, n'est déplacé qu'avec la plus grande difficulté. Il faut chauffer le chlorure de l'acide pendant plusieurs jours à 200° avec du perchlorure de phosphore, pour le remplacer par du chlore

$$C^6H^5-COCl + PCl^5 = POCl^3 + C^6H^5-CCl^3$$

Chlorure de benzoyle. Phénylchloroforme.

encore la majeure partie du produit échappe-t-elle à la réaction.

Cependant, lorsque l'on chauffe le sel ammoniacal d'un acide, tout l'oxygène est éliminé, et l'atome d'azote, triatomique, remplace à la fois l'oxhydrile et l'atome d'oxygène acétonique.

$$C^2H^5-CO^2AzH^4 \quad C^2H^5-CAz + 2H^2O$$

Propionate d'ammonium. Propionitrile.

143. — Lorsque l'on chauffe le sel de calcium d'un acide organique avec un excès de chaux, il se dégage du gaz carbonique, et il se forme un hydrocarbure contenant un atome de carbone en moins.

$$(C^2H^5-CO^2)^2Ca + CaO + H^2O = 2CO^3Ca + C^2H^6$$

Propionate de calcium. Éthane.

Cette réaction s'accomplit souvent facilement lorsque l'on chauffe l'acide à 200° avec de l'acide chlorhydrique concentré

$$C^5H^4Az-CO^2H + HCl = CO^2 + C^5H^5Az,HCl$$

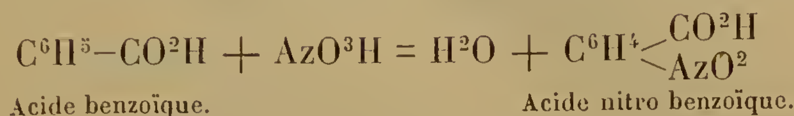
Acide carbopyridique. Chlorhydrate de pyridine.

Chauffé seul, le sel de calcium d'un acide organique se dédouble différemment. Il se forme une acétone

$$\begin{matrix} C^3H^7-CO^2 \\ C^3\ \ -CO^2 \end{matrix}\!\!>\!Ca = CO^3Ca + \begin{matrix} C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{matrix}\!\!>\!CO$$

Butyrate de calcium. Dipropyle carbonyle

Le chlore, le brome, les acides sulfurique et nitrique sont sans action sur le carboxyle; ils peuvent au contraire réagir sur le reste de la molécule en donnant naissance à des acides substitués.

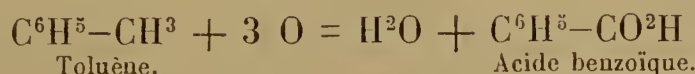


$$C^6H^5{-}CO^2H + AzO^3H = H^2O + C^6H^4{<}{\substack{CO^2H \\ AzO^2}}$$

Acide benzoïque. Acide nitro benzoïque.

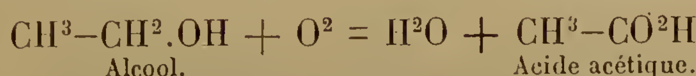
144. Modes de formation. — Les acides prennent naissance :

α. Par oxydation des hydrocarbures, des alcools primaires, des aldéhydes.



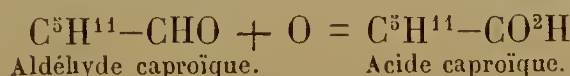
$$C^6H^5{-}CH^3 + 3\ O = H^2O + C^6H^5{-}CO^2H$$

Toluène. Acide benzoïque.



$$CH^3{-}CH^2.OH + O^2 = H^2O + CH^3{-}CO^2H$$

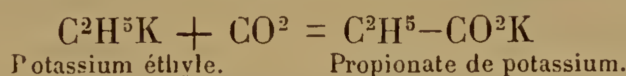
Alcool. Acide acétique.



$$C^5H^{11}{-}CHO + O = C^5H^{11}{-}CO^2H$$

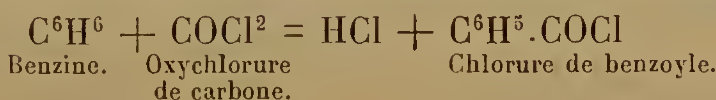
Aldéhyde caproïque. Acide caproïque.

β. Par fixation d'acide carbonique ou d'oxychlorure de carbone sur un hydrocarbure ou un composé organométallique



$$C^2H^5K + CO^2 = C^2H^5{-}CO^2K$$

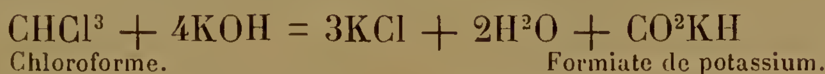
Potassium éthyle. Propionate de potassium.



$$C^6H^6 + COCl^2 = HCl + C^6H^5.COCl$$

Benzine. Oxychlorure de carbone. Chlorure de benzoyle.

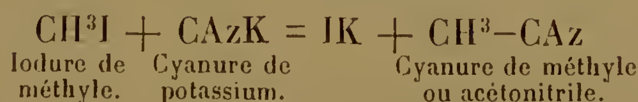
γ. Les dérivés trichlorés des hydrocarbures fournissent un acide par saponification lorsque les trois atomes de chlore sont unis au même atome de carbone. Il se fait d'abord un alcool triatomique qui perd une molécule d'eau en donnant l'acide :



$$CHCl^3 + 4KOH = 3KCl + 2H^2O + CO^2KH$$

Chloroforme. Formiate de potassium.

δ. Par saponification des nitriles. Cette saponification peut être réalisée au moyen de la potasse, et alors l'ammoniaque se dégage, ou au moyen d'un acide étendu qui s'unit avec l'ammoniaque mise en liberté. Ce mode d'obtention des acides offre cet intérêt que, les nitriles étant identiques avec les éthers cyanhydriques des alcools, on a ainsi un moyen d'obtenir les acides en partant des alcools renfermant un atome de carbone de moins qu'eux.



$$CH^3I + CAzK = IK + CH^3{-}CAz$$

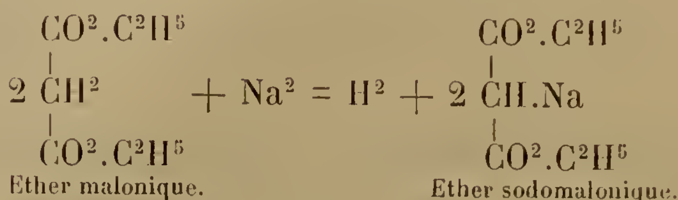
Iodure de méthyle. Cyanure de potassium. Cyanure de méthyle ou acétonitrile.



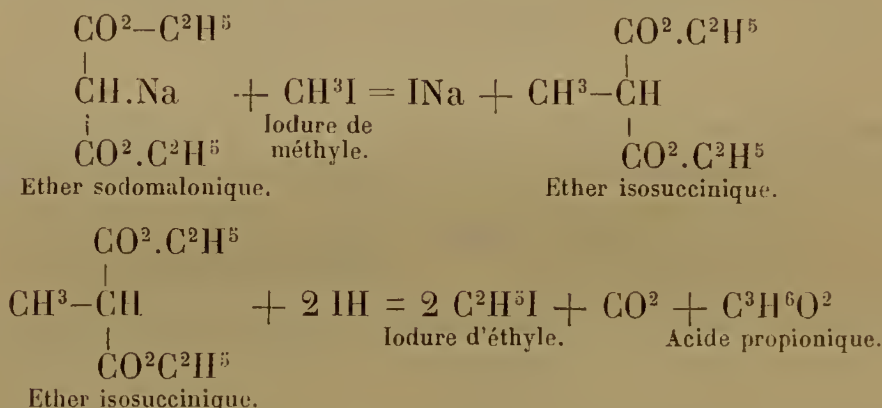
$$CH^3 - CAz + 2H^2O = AzH^3 + CH^3 - CO^2H$$

Acétonitrile. Acide acétique.

ε. Conrad a indiqué récemment un procédé qui permet d'obtenir en partant d'un iodure alcoolique, l'acide qui renferme deux atomes de carbone de plus. On traite l'éther malonique par le sodium qui y remplace un atome d'hydrogène :



L'éther sodomalonique traité par un iodure alcoolique échange le sodium contre le radical de cet iodure, mais, lorsque l'on veut mettre en liberté le nouvel acide formé, il perd de l'acide carbonique et fournit l'éther d'un acide monobasique



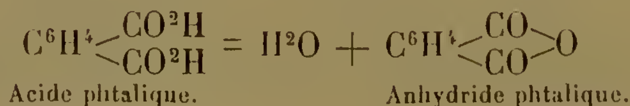
Ainsi, en partant de l'iodure de méthyle, on obtient l'acide propionique qui contient deux atomes de carbone de plus.

145. Acides polyatomiques. — Un acide organique peut, comme un acide minéral, être polybasique, il renferme alors plusieurs groupes CO^2H ; mais il peut contenir encore des groupes alcooliques, phénoliques, ou aldéhydiques. Nous allons passer rapidement en revue les réactions intéressantes de ces diverses classes d'acides.

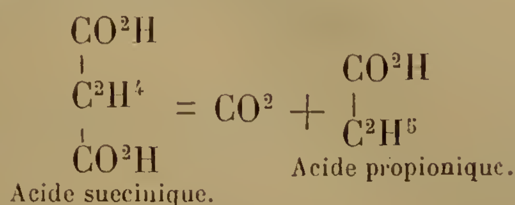
Une même molécule peut renfermer plusieurs carboxyles ; l'acide sera alors polybasique, et présentera plusieurs fois les propriétés des acides monobasiques.

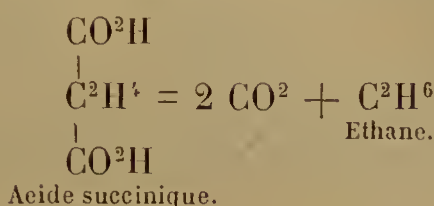
Ces acides sont en général fixes ; aussi la chaleur les décompose-t-elle.

Un grand nombre d'entre eux se dédoublent en eau et anhydride



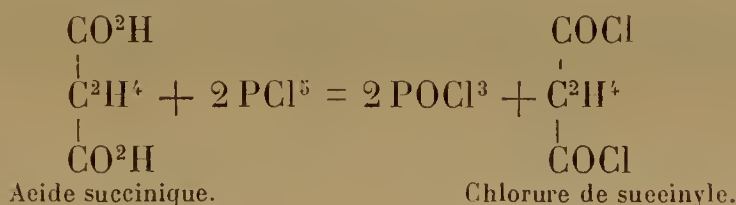
D'autres perdent de l'acide carbonique



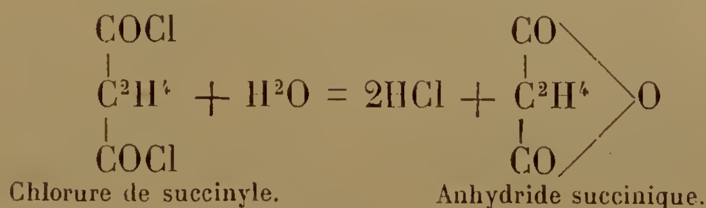


Cette dernière réaction s'effectue plus facilement en présence d'un excès d'alcali.

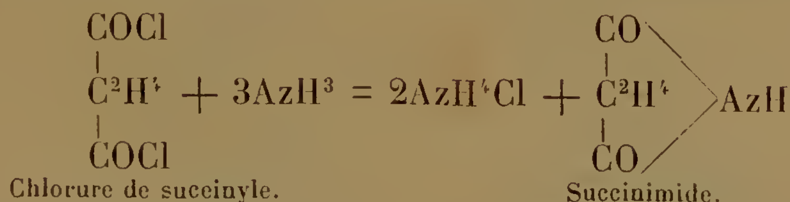
Le perchlorure de phosphore réagit sur les acides polybasiques comme sur les acides monobasiques en donnant des chlorures acides



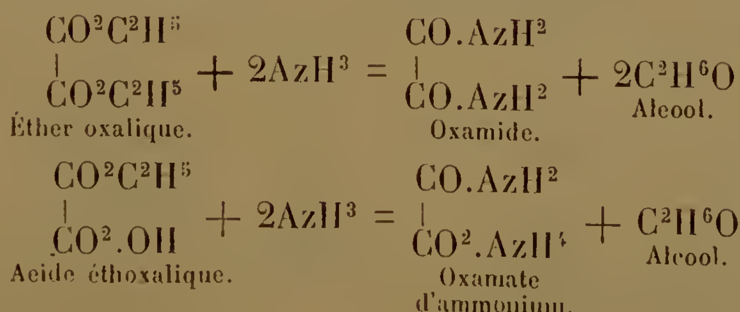
et ces chlorures, traités par une petite quantité d'eau, donnent un anhydride



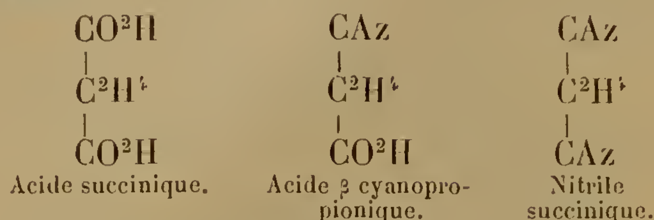
L'ammoniaque réagit sur ces mêmes chlorures en donnant des *imides*



tandis qu'elle donne des *amides* avec les éthers de ces mêmes acides.

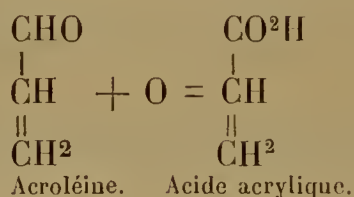


Les sels ammoniacaux des acides polybasiques peuvent donner naissance à des nitriles.



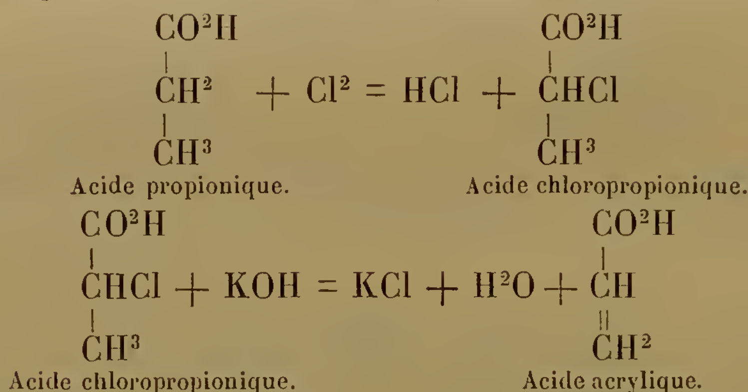
Acide succinique. Acide β cyanopropionique. Nitrile succinique.

146. — Les *acides non saturés* peuvent être obtenus par l'une quelconque des méthodes précédentes, en partant d'un composé déjà non saturé :



Acroléine. Acide acrylique.

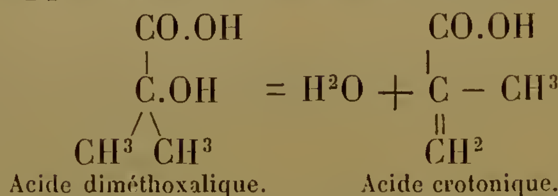
On peut encore les obtenir en appliquant aux acides saturés la méthode qui permet d'obtenir les hydrocarbures non saturés



Acide propionique. Acide chloropropionique.

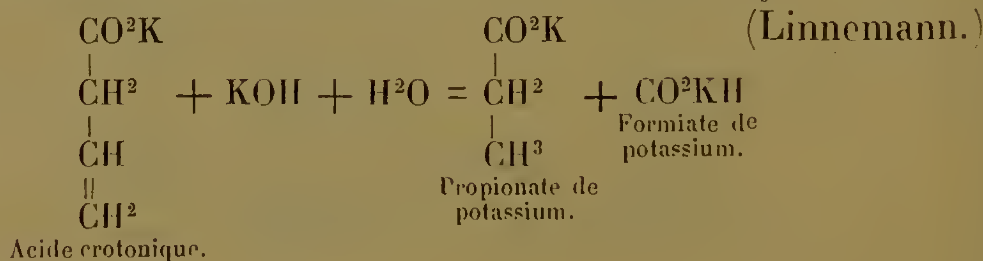
Acide chloropropionique. Acide acrylique.

Les acides alcools perdent une molécule d'eau quand on les traite par l'anhydride phosphorique et donnent un acide non saturé (Frankland et Duppa, *Ann. Chim. et Phys.* (4), 75, p. 802).



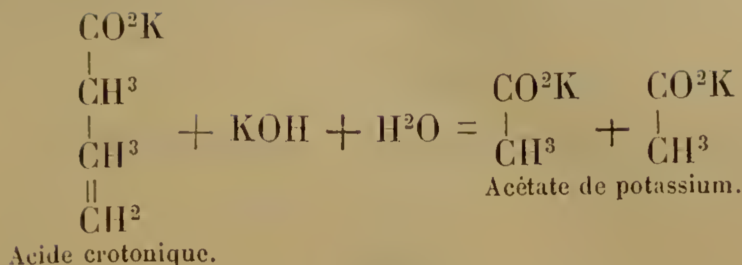
Acide diméthoxalique. Acide crotonique.

Ces acides, fondus avec de la potasse, s'oxydent et se transforment en un mélange de deux acides gras, l'un des deux atomes de carbone pourvus d'une double liaison étant converti en carboxyle. (Linnemann.)



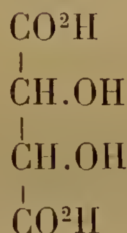
Acide crotonique. Propionate de potassium. Formiate de potassium.

ou bien

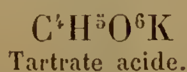


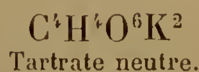
Ces dédoublements sous l'action de la potasse fondante sont d'un puissant secours pour élucider la constitution des acides non saturés.

147. — Les *acides alcools* sont ceux qui renferment, outre leurs carboxyles, un ou plusieurs groupes alcooliques. Leur basicité est indiquée par le nombre de carboxyles qu'ils renferment. Ainsi l'acide tartrique

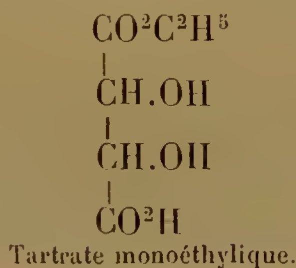


sera tétratomique et dibasique. Il peut en effet donner naissance à deux sels de potassium :

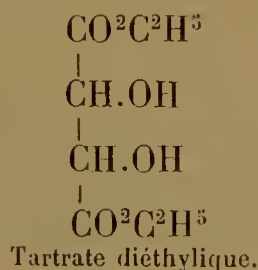




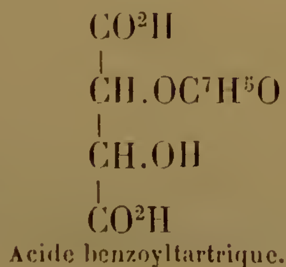
Mais ce même acide peut fournir un bien plus grand nombre d'éthers : en effet, non seulement les groupes acides, mais les groupes alcooliques aussi sont susceptibles d'être éthérifiés ; par l'action de l'alcool et de l'acide chlorhydrique sur l'acide tartrique on obtiendra les deux éthers.



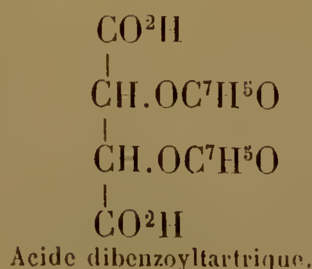
et



Au contraire, l'action de l'anhydride benzoïque ne se porte que sur les groupes alcooliques et donne naissance à deux nouveaux éthers :

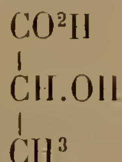


et

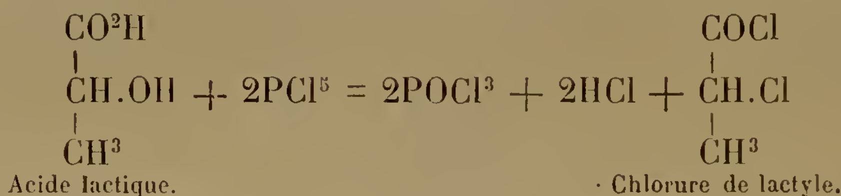


L'action de ce même anhydride sur les tartrates mono et diéthyliques donnerait encore naissance à 4 composés différents, en tout 8 éthers pour l'acide tartrique (1).

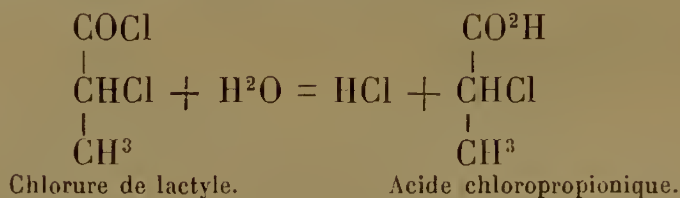
Prenons encore comme exemple l'acide lactique



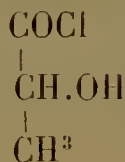
à la fois acide et alcool. Si nous le traitons par le perchlorure de phosphore, nous aurons un éther dichlorhydrique



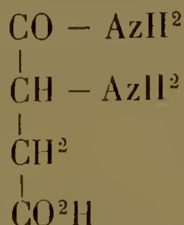
Si l'on traite le chlorure de lactyle par l'eau, le groupe CO Cl sera décomposé, en donnant un éther monochlorhydrique de l'acide lactique



enfin on peut concevoir l'existence d'un isomère de ce composé qui aurait pour formule

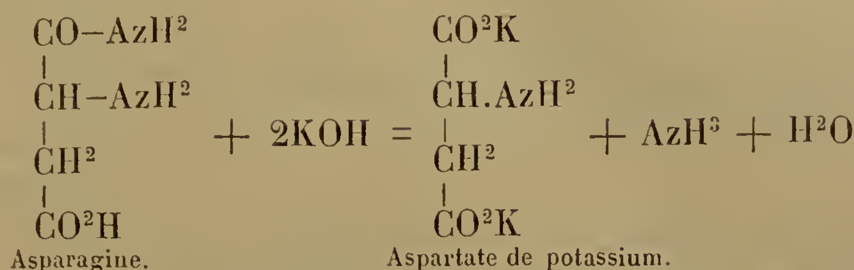


148. — Le groupe amidogène AzH^2 peut remplacer un oxhydrile ; le composé formé sera une amide si c'est un oxhydrile acide qui a été substitué, un *acide amidé* si c'est un groupe alcoolique. L'asparagine

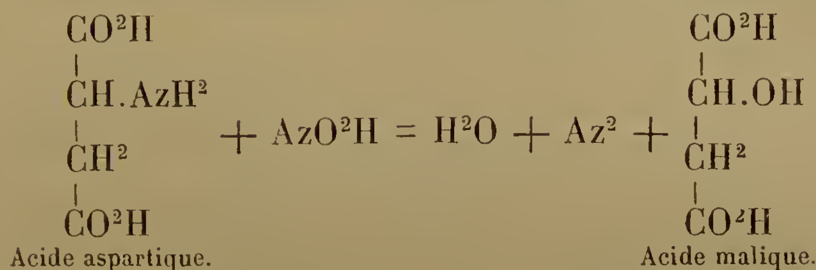


(1) Un petit nombre de ces éthers seulement sont connus. Nous ferons observer en outre que l'éther benzoyléthylique serait susceptible de présenter deux formes isomériques dues aux situations respectives des groupes benzoïque et éthylique.

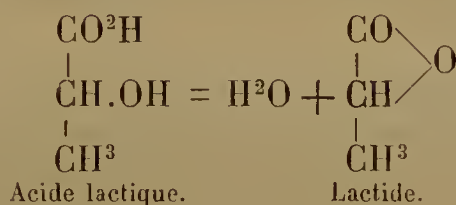
est à la fois amide et amine. Traitée par la potasse, elle donne l'acide aspartique



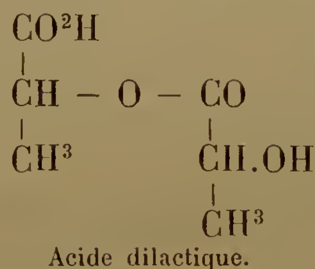
que l'acide azoteux convertit à son tour en acide malique



149. — Les acides alcools peuvent former des anhydrides très nombreux : les uns par élimination d'eau dans une seule molécule :



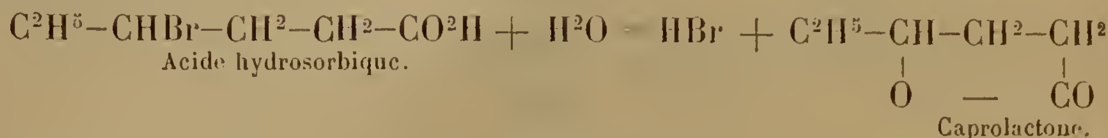
les autres par réunion de plusieurs molécules avec perte d'eau :



On voit que ce dernier est encore à la fois acide et alcool. Il pourra encore subir de nouvelles condensations, et donner naissance à des corps très complexes.

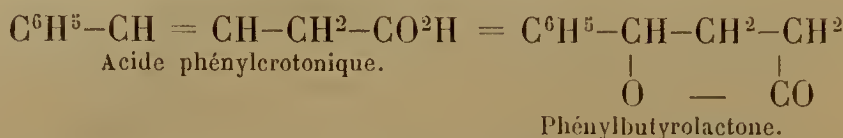
Parmi les anhydrides des acides alcools, il en est une classe intéressante connue sous le nom de *lactones* (Fittig). Ces composés ont une constitution semblable à celle que nous avons admise pour le lactide, et on les désigne sous les noms de *lactones* α, β, γ, δ suivant que le carboxyle et l'oxhydrile alcoolique sont contigus ou séparés par 1, 2, 3 atomes de carbone. Les lactones α ne sont pas stables; les lactones β ne le sont que si elles renferment un groupe phényle. Les lactones γ sont les plus stables et les mieux connues.

Elles se produisent par distillation sèche de l'acide correspondant, ou mieux en chauffant avec de l'eau l'éther bromhydrique de cet acide.



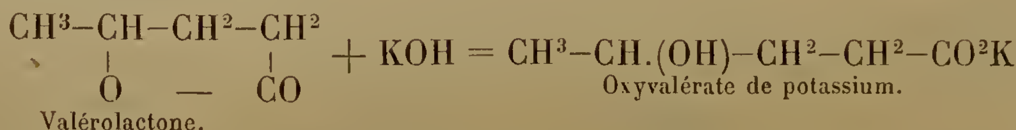
Acide hydrosorbique. — Caprolactone.

Les acides non saturés se convertissent en lactones quand on les fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu.



Acide phénylcrotonique. — Phénylbutyrolactone.

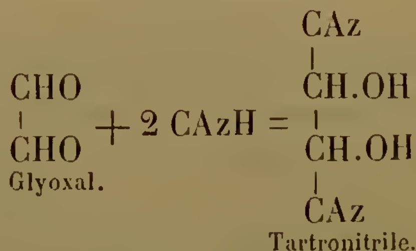
Les lactones sont des corps plus volatils que les acides auxquels elles correspondent, qui s'hydratent partiellement par ébullition avec l'eau, et qui se dissolvent dans les alcalis en régénérant les sels des acides alcools.



Valérolactone. — Oxyvalérate de potassium.

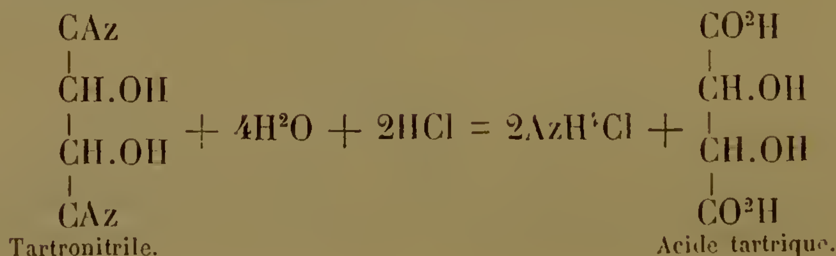
150. — On peut préparer les acides alcools au moyen des acides monatomiques en utilisant les différents procédés qui permettent de préparer les alcools en partant des hydrocarbures ; on peut encore partir des alcools polyatomiques et les soumettre à une oxydation ménagée ; mais il est un autre moyen intéressant à cause des nombreuses synthèses qu'il a permis de réaliser. Il consiste à traiter une aldéhyde par l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique concentré.

La réaction se passe en deux phases : il se forme d'abord un nitrile



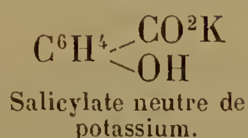
Glyoxal. — Tartronitrile.

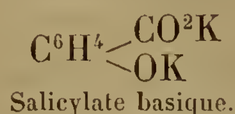
qui est saponifié par l'eau et l'acide chlorhydrique.



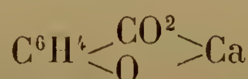
Tartronitrile. — Acide tartrique.

151. Acides phénols. — Ces acides possèdent les propriétés générales que nous avons décrites pour les acides et pour les phénols; nous nous contenterons d'indiquer quelques particularités. L'oxhydrile phénolique y prenant un caractère acide prononcé, ils peuvent former plusieurs classes de sels comme les acides polybasiques

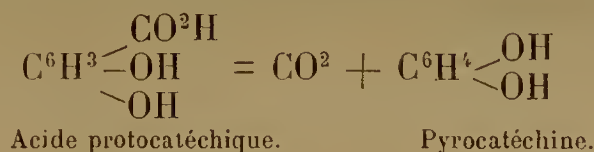

Salicylate neutre de potassium.


Salicylate basique.

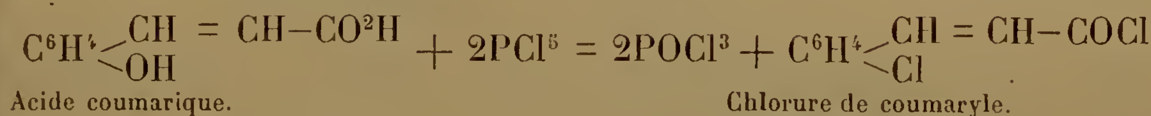
et cette propriété ne s'étend pas seulement aux sels alcalins. Ainsi on connaît des salicylates basiques de calcium, de cuivre, etc

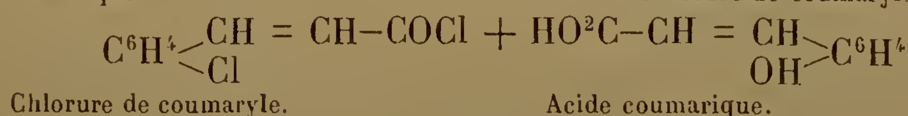


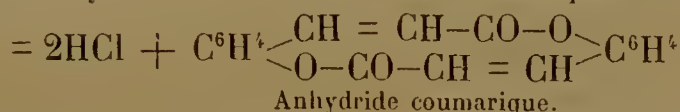
Ces acides perdent très facilement de l'acide carbonique lorsqu'on les chauffe et donnent ainsi les phénols


Acide protocatéchique. Pyrocatéchine.

Le perchlorure de phosphore les transforme, d'abord en dichlorures, puis en anhydrides ainsi que le montrent les équations :

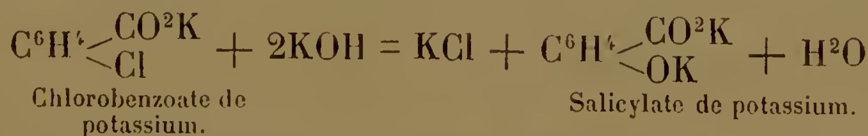

Acide coumarique. Chlorure de coumaryle.


Chlorure de coumaryle. Acide coumarique.


Anhydride coumarique.

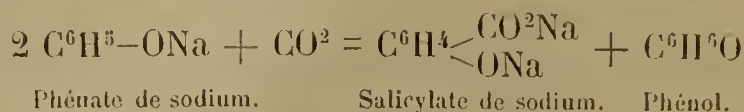
Ces anhydrides sont fort stables, et ne régénèrent pas par simple hydratation l'acide auquel ils se rattachent.

152. — Les acides phénols peuvent prendre naissance par les procédés généraux que nous avons indiqué plus haut; mais on peut aussi les obtenir en fondant avec la potasse un acide aromatique chloré :


Chlorobenzoate de potassium. Salicylate de potassium.

On sait que dans ces conditions les dérivés chlorés des hydrocarbures aromatiques ne cèdent pas leur chlore à la potasse.

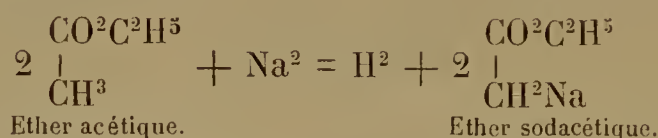
On peut encore en préparer certains en chauffant dans un courant de gaz carbonique les dérivés sodés des phénols (Kolbe)



$$2\,C^6H^5{-}ONa + CO^2 = C^6H^4{<}^{CO^2Na}_{ONa} + C^6H^6O$$

Phénate de sodium. Salicylate de sodium. Phénol.

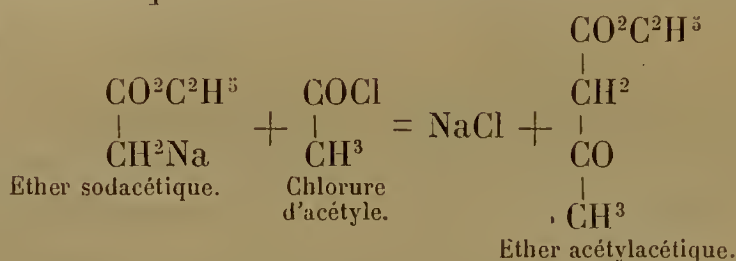
153. Acides-aldéhydes. — Les acides de ce groupe sont peu nombreux et en général peu stables. Un certain nombre ne sont même connus qu'à l'état d'éthers. Ils offrent un mode de formation intéressant et absolument général. Les éthers des acides monatomiques, traités par le sodium, échangent un atome d'hydrogène contre un de sodium



$$2\,\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\|\\CH^3\end{matrix} + Na^2 = H^2 + 2\,\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\|\\CH^2Na\end{matrix}$$

Ether acétique. Ether sodacétique.

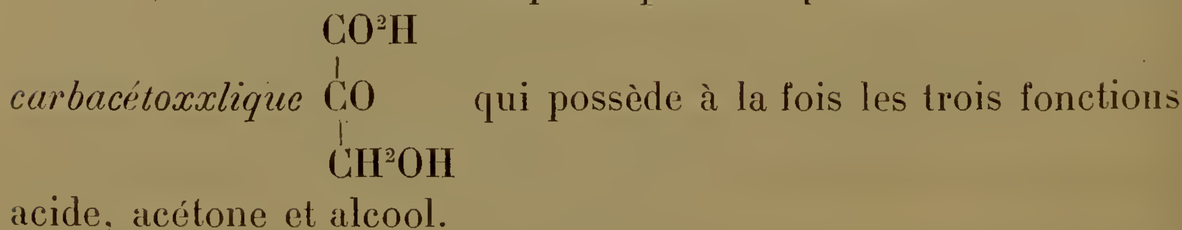
et les éthers sodés ainsi formés donnent, avec les chlorures acides, des acides acétoniques



$$\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\|\\CH^2Na\end{matrix} + \begin{matrix}COCl\\|\\CH^3\end{matrix} = NaCl + \begin{matrix}CO^2C^2H^5\\|\\CH^2\\|\\CO\\|\\CH^3\end{matrix}$$

Ether sodacétique. Chlorure d'acétyle. Ether acétylacétique.

Enfin, on connaît des composés plus complexes. Tel est l'*acide*



carbacétoxxlique $\begin{matrix}CO^2H\\|\\CO\\|\\CH^2OH\end{matrix}$ qui possède à la fois les trois fonctions acide, acétone et alcool.

AMINES

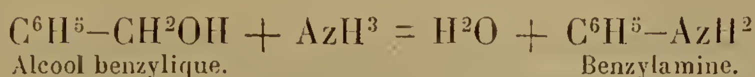
154. — On peut remplacer dans l'ammoniaque AzH^3, un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des groupes alcooliques, phénoliques ou acides. On obtient des corps bien différents dans chaque cas. Les premiers sont désignés sous le nom d'*amines*, tandis que l'on réserve le nom d'*amides* aux derniers.

AMINES ALCOOLIQUES

155. — Les amines alcooliques ont été découvertes par Würtz

en 1849 ; il les obtenait par saponification des éthers cyaniques (Würtz, *Ann. Chim. Phys.* (3), 30, p. 443). Les amines secondaires et tertiaires ont été découvertes peu après par Hofmann (*Ann. Chim. et Phys.* (3), 30, p. 87).

Nous avons dit que ces corps prennent naissance par remplacement d'un atome d'hydrogène de l'ammoniaque par un groupe alcoolique



$$C^6H^5{-}CH^2OH + AzH^3 = H^2O + C^6H^5{-}AzH^2$$

Alcool benzylique. Benzylamine.

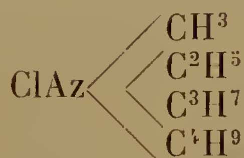
Mais les deux autres atomes d'hydrogène de l'ammoniaque peuvent à leur tour être remplacés par des radicaux identiques au premier ou différents.



$$\begin{matrix} C^6H^5 - CH^2 \\ C^6H^5 - CH^2 \end{matrix}\!>\!AzH \qquad \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \\ C^3H^7 \end{matrix}\!\!-\!Az$$

Dibenzylamine. Méthyléthylpropylamine.

Enfin on connaît des composés qui correspondent non plus à l'ammoniaque, mais au chlorure d'ammonium AzH^4Cl, dont les 4 atomes d'hydrogène seraient remplacés par des radicaux alcooliques



$$ClAz\left\langle\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \\ C^3H^7 \\ C^4H^9 \end{matrix}\right.$$

Chlorure de méthyléthylpropylbutylammonium.

et dans ces composés, on peut remplacer le chlore par de l'oxhydrile, formant ainsi des corps correspondant à l'hydrate d'ammonium AzH^4,OH qui, lui, ne peut être isolé sans décomposition.

On est ainsi conduit à diviser les amines ou ammoniaques composées, en *primaires*, *secondaires*, *tertiaires*, *hydrates d'ammonium quaternaires*, suivant qu'elles renferment un, deux, trois ou quatre radicaux alcooliques.

Tous ces composés sont des bases, c'est-à-dire qu'ils bleuissent facilement le papier de tournesol et peuvent former de véritables sels. Ceux-ci prennent naissance par addition directe (sauf pour les hydrates d'ammonium), comme cela a lieu pour l'ammoniaque, l'azote devenant alors pentatomique. L'analogie avec les sels ammoniacaux se poursuit très loin : ils sont fréquemment isomorphes avec eux, forment de même des chlorures doubles, notamment des chloroplatinates.

Les bases libres sont aussi semblables à l'ammoniaque, surtout

les premiers termes de la série, qui sont gazeux ou très volatils. Elles ont la même odeur, précipitent de même les solutions métalliques, et Würtz, lorsqu'il les découvrit, les prit au début pour de l'ammoniaque.

Les propriétés basiques des ammoniaques composées diminuent graduellement à mesure qu'elles contiennent un plus grand nombre d'atomes de carbone dans leur molécule, et en même temps, les sels deviennent plus faciles à décomposer par la chaleur.

$$AzH(CH^3)^3Cl = AzH(CH^3)^2 + CH^3Cl$$

Chlorhydrate de triméthylamine. — Diméthylamine. — Chlorure de méthyle.

156. — Les hydrates d'ammoniums quaternaires sont des bases solides, déliquescentes, très caustiques, attirant l'acide carbonique de l'air comme la potasse ou la soude, avec lesquelles elles présentent beaucoup d'analogie. On peut du reste les envisager comme de la potasse dont le potassium serait remplacé par un ammonium composé

$$K.OH \qquad Az(CH^3)^4.OH$$

Hydrate de potassium. — Hydrate de tétraméthylammonium.

Lorsqu'on les chauffe fortement, ils se décomposent en donnant de l'eau, un hydrocarbure non saturé, et une amine tertiaire.

$$HO - Az\begin{cases}C^2H^5\\C^3H^7\\C^4H^9\\C^5H^{11}\end{cases} = Az\begin{cases}C^3H^7\\C^4H^9\\C^5H^{11}\end{cases} + C^2H^4 + H^2O$$

Hydrate d'éthylpropylbutylamyl ammonium. — Propylbutyl amylamine. — Ethylène.

Il est à remarquer que le radical, qui s'élimine ainsi à l'état d'hydrocarbure non saturé, est toujours le moins riche en carbone. Cependant, lorsque l'amine renferme un groupe méthyle, elle donne naissance à de l'alcool méthylique par union du méthylène et de l'eau formés dans la réaction

$$\begin{Bmatrix}(C^2H^5)^2\\(C\,H^3)^2\end{Bmatrix}>Az.OH = Az\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\\CH^3\end{cases} + CH^3.OH$$

Hydrate de diméthyldiéthylammonium. — Méthyldiéthylamine. — Alcool méthylique.

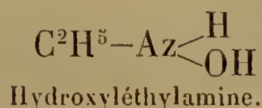
157. — Le chlore et le brome donnent avec les amines des produits d'addition très instables ; il se sépare de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique, et on obtient une amine substituée (Würtz)

$$C^2H^5{-}AzH^2 + 2Cl^2 = 2HCl + C^2H^5{-}AzCl^2$$

Ethylamine. — Dichloréthylamine.

Le composé ainsi obtenu n'est plus basique, c'est un corps neutre.

On n'a pu préparer de dérivé monosubstitué ; cependant, on pourrait envisager comme tels les hydroxylamines substituées

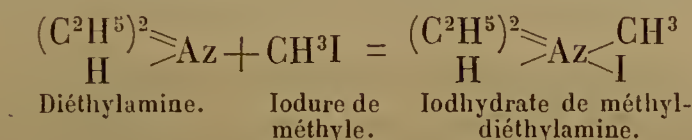


$$C^2H^5-Az<^{H}_{OH}$$

Hydroxyléthylamine.

si l'on attribue à l'hydroxylamine la constitution $AzH^2(OH)$.

158. — Les chlorures, bromures et iodures alcooliques s'unissent avec les amines en donnant les sels d'une amine plus complexe.

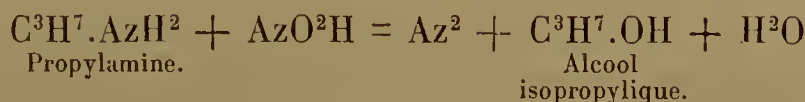


$$\frac{(C^2H^5)^2}{H}>Az + CH^3I = \frac{(C^2H^5)^2}{H}>Az<^{CH^3}_{I}$$

Diéthylamine. — Iodure de méthyle. — Iodhydrate de méthyl-diéthylamine.

Ils ne peuvent naturellement pas réagir sur les hydrates d'ammoniums quaternaires. Avec les chlorures d'acides ou les acides anhydres, les amines donnent des alcalamides (voir plus bas § 179).

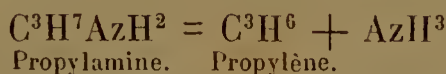
159. — L'acide nitreux décompose les amines primaires en azote, alcool et eau d'après l'équation :



$$C^3H^7.AzH^2 + AzO^2H = Az^2 + C^3H^7.OH + H^2O$$

Propylamine. — Alcool isopropylique.

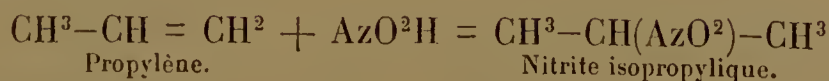
L'alcool obtenu ainsi est toujours un alcool secondaire (1), même lorsque l'amine dérivait d'un alcool primaire ; il semble que le dédoublement ait d'abord lieu en ammoniaque et hydrocarbure non saturé



$$C^3H^7AzH^2 = C^3H^6 + AzH^3$$

Propylamine. — Propylène.

et que l'hydrocarbure formé s'unisse à l'acide nitreux en donnant un nitrite secondaire



$$CH^3-CH = CH^2 + AzO^2H = CH^3-CH(AzO^2)-CH^3$$

Propylène. — Nitrite isopropylique.

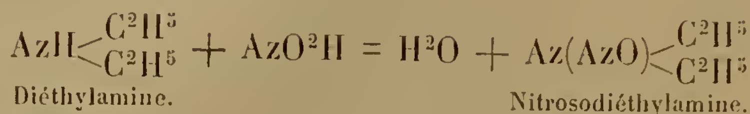
que l'eau décompose en acide nitreux et alcool isopropylique.

Il est curieux de rapprocher ce dédoublement qui semble se faire en ammoniaque et hydrocarbure non saturé, du dédoublement des hydrates d'ammonium quaternaires où l'on peut faci-

(1) Sauf pour les alcools méthylique et éthylique, qui ne forment pas d'alcool secondaire.

lement constater la présence de l'hydrocarbure non saturé (§ 156).

L'acide nitreux réagit différemment sur les amines secondaires ; il remplace le dernier atome d'hydrogène par un groupe AzO, donnant ainsi un composé *nitrosé*

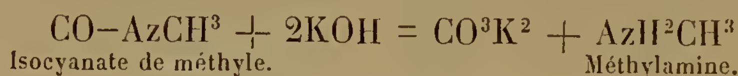


$$AzH{<}^{C^2H^5}_{C^2H^5} + AzO^2H = H^2O + Az(AzO){<}^{C^2H^5}_{C^2H^5}$$

Diéthylamine. Nitrosodiéthylamine.

Enfin l'acide nitreux est sans action sur les amines tertiaires et les hydrates d'ammoniums quaternaires.

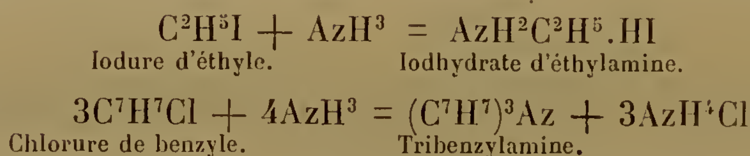
160. Modes de formation. — α. On obtient les amines primaires en décomposant un éther isocyanique par la potasse (Würtz)



$$CO{-}AzCH^3 + 2KOH = CO^3K^2 + AzH^2CH^3$$

Isocyanate de méthyle. Méthylamine.

β. Lorsque l'on fait réagir un iodure alcoolique sur l'ammoniaque ou sur une ammoniaque composée, on obtient un iodhydrate d'amine.



$$C^2H^5I + AzH^3 = AzH^2C^2H^5.HI$$

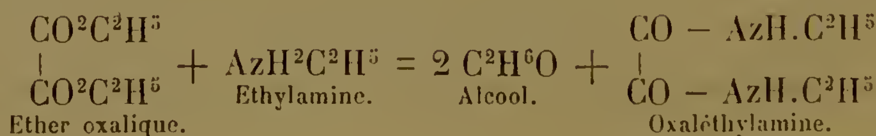
Iodure d'éthyle. Iodhydrate d'éthylamine.

$$3C^7H^7Cl + 4AzH^3 = (C^7H^7)^3Az + 3AzH^4Cl$$

Chlorure de benzyle. Tribenzylamine.

Ce procédé, dû à Hofmann, permet donc d'obtenir des amines de toutes les classes, et, de fait, on les obtient toutes mélangées en proportion variable, suivant la quantité d'iodure mise en réaction. Pour séparer les diverses éthylamines, Hofmann a indiqué une méthode que nous allons décrire parce qu'elle est susceptible d'être généralisée, et qu'elle met en évidence des propriétés intéressantes de ces diverses classes d'amines.

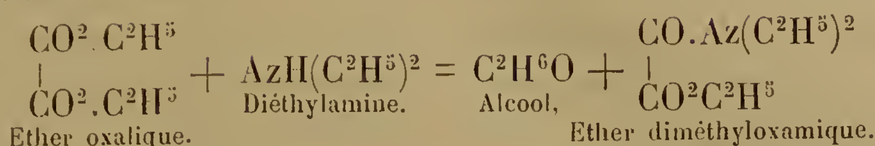
On fait réagir l'iodure d'éthyle sur l'ammoniaque alcoolique, et le mélange renfermant les iodhydrates d'ammoniaque, d'éthyl. de diéthyl et de triéthylamine ainsi que l'iodure de tétréthylammonium, est distillé sur la potasse. L'iodure de tétréthylammonium est alors décomposé en éthylène et triéthylamine, et les bases, mises en liberté, distillent. On les traite alors par l'éther oxalique. Celui-ci ne réagit pas sur la base tertiaire que l'on peut ainsi isoler, tandis qu'il donne avec l'éthylamine l'*oxaléthylamine*



$$\begin{array}{l} CO^2C^2H^5 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{array} + AzH^2C^2H^5 = 2\,C^2H^6O + \begin{array}{l} CO - AzH.C^2H^5 \\ | \\ CO - AzH.C^2H^5 \end{array}$$

Ether oxalique. Ethylamine. Alcool. Oxaléthylamine.

corps solide, fixe, neutre, facile à séparer de l'éther diméthyloxamique

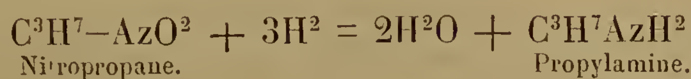


$$\begin{matrix} CO^2.C^2H^5 \\ | \\ CO^2.C^2H^5 \end{matrix} + AzH(C^2H^5)^2 = C^2H^6O + \begin{matrix} CO.Az(C^2H^5)^2 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}$$

Ether oxalique. Diéthylamine. Alcool, Ether diméthyloxamique.

qui prend naissance par l'action de l'éther oxalique sur la diéthylamine.

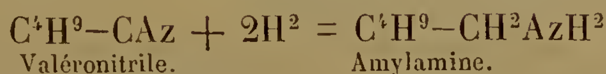
γ. Les dérivés nitrés des hydrocarbures donnent par hydrogénation des amines primaires (V. Meyer).



$$C^3H^7{-}AzO^2 + 3H^2 = 2H^2O + C^3H^7AzH^2$$

Nitropropane. Propylamine.

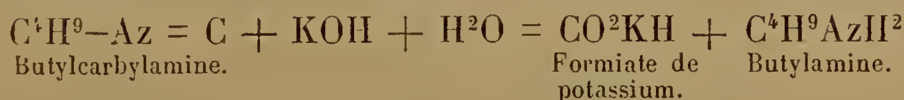
δ. Les nitriles fixent de l'hydrogène en donnant des amines primaires (Mendius).



$$C^4H^9{-}CAz + 2H^2 = C^4H^9{-}CH^2AzH^2$$

Valéronitrile. Amylamine.

ε. On obtient également une amine primaire en traitant les carbylamines par la potasse (A. Gautier)

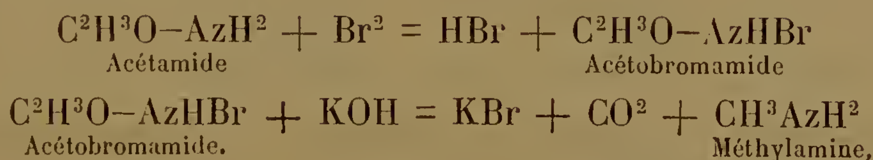


$$C^4H^9{-}Az = C + KOH + H^2O = CO^2KH + C^4H^9AzH^2$$

Butylcarbylamine. Formiate de potassium. Butylamine.

Il est à remarquer que les carbylamines sont isomériques avec les nitriles, mais que l'amine qu'elles fournissent contient un atome de carbone de moins, celui-ci s'éliminant à l'état d'acide formique.

ζ. Hofmann a indiqué un procédé de préparation des amines primaires que l'on peut rapprocher du précédent et qui les fournit à l'état de pureté. Il consiste à traiter une amide par le chlore ou le brome en présence de potasse. Il se forme d'abord une amide bromée qui perd de l'acide carbonique et de l'acide bromhydrique en donnant une amine.



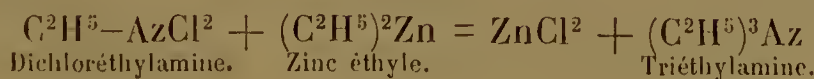
$$C^2H^3O{-}AzH^2 + Br^2 = HBr + C^2H^3O{-}AzHBr$$

Acétamide. Acétobromamide

$$C^2H^3O{-}AzHBr + KOH = KBr + CO^2 + CH^3AzH^2$$

Acétobromamide. Méthylamine,

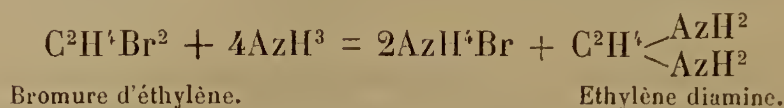
η. Enfin on obtient les amines tertiaires en faisant réagir les composés organo-métalliques sur les amines primaires dichlorées (Tscherniak).



$$C^2H^5{-}AzCl^2 + (C^2H^5)^2Zn = ZnCl^2 + (C^2H^5)^3Az$$

Dichloréthylamine. Zinc éthyle. Triéthylamine.

161. — On peut, dans un alcool polyatomique, remplacer les divers oxhydriles par des groupes AzH^2. On donne ainsi naissance aux *polyamines*. On sait peu de chose sur ces amines. Leurs modes de préparation sont ceux indiqués pour les monamines; ainsi la mieux étudiée de toutes, l'éthylène-diamine, s'obtient en faisant réagir l'ammoniaque sur le bromure d'éthylène

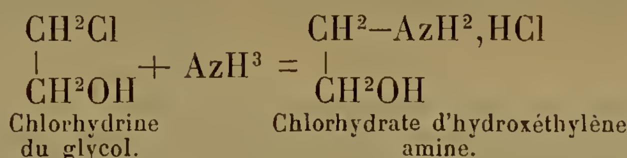


$$C^2H^4Br^2 + 4AzH^3 = 2AzH^4Br + C^2H^4\begin{matrix}<AzH^2\\<AzH^2\end{matrix}$$

Bromure d'éthylène. Ethylène diamine.

Leur basicité est généralement indiquée par le nombre de groupes AzH^2 qu'elles renferment ; ainsi l'éthylène-diamine peut former deux chlorhydrates; l'un, basique, a pour formule $C^2H^4(AzH^2)^2HCl$, tandis que le sel neutre, que l'on obtient plus facilement, serait $C^2H^4(AzH^2)^2,2HCl$.

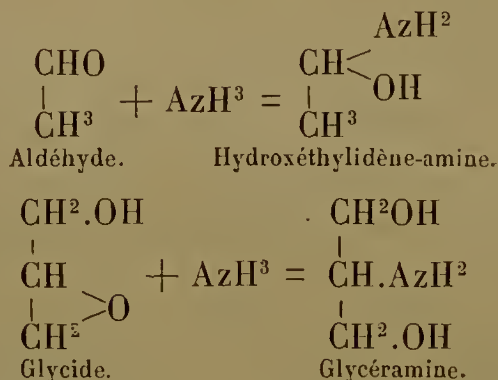
162. — Les *amines-alcools* s'obtiennent comme les amines monatomiques, mais en partant des éthers des alcools polyatomiques. Ainsi, la monochlorhydrine du glycol réagit sur l'ammoniaque en donnant le chlorhydrate d'hydroxéthylène-amine.



$$\begin{matrix}CH^2Cl\\|\\CH^2OH\end{matrix} + AzH^3 = \begin{matrix}CH^2-AzH^2,HCl\\|\\CH^2OH\end{matrix}$$

Chlorhydrine du glycol. Chlorhydrate d'hydroxéthylène amine.

On peut également les obtenir en fixant l'ammoniaque sur les aldéhydes et les anhydrides des alcools polyatomiques.



$$\begin{matrix}CHO\\|\\CH^3\end{matrix} + AzH^3 = \begin{matrix}CH\begin{matrix}<AzH^2\\<OH\end{matrix}\\|\\CH^3\end{matrix}$$

Aldéhyde. Hydroxéthylidène-amine.

$$\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH\\|\\CH^2\end{matrix}\!>\!O + AzH^3 = \begin{matrix}CH^2OH\\|\\CH.AzH^2\\|\\CH^2.OH\end{matrix}$$

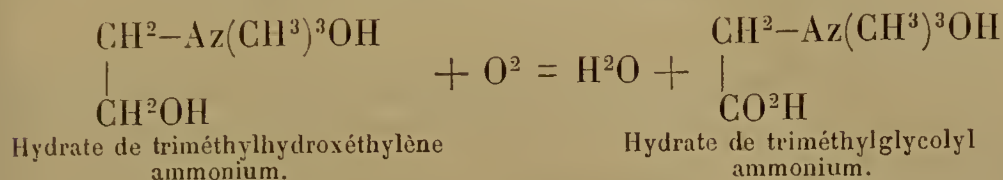
Glycide. Glycéramine.

Ces bases sont en général peu stables et se polymérisent facilement. On ne peut éthérifier ni acidifier les groupes alcooliques qu'elles renferment, les divers réactifs portant tout d'abord leur action sur le groupement amine.

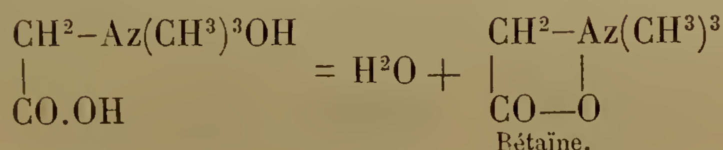
163. — On peut de même obtenir des bases secondaires ou tertiaires, ou des hydrates d'ammoniums quaternaires, en rem-

plaçant dans les réactions qui précèdent l'ammoniaque par les diverses ammoniaques composées. Ces bases sont beaucoup plus stables et fournissent des sels généralement bien cristallisés.

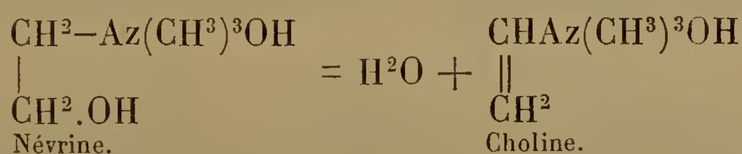
Par oxydation elles donnent des acides amidés.



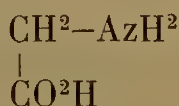
Ces bases sont remarquables par la facilité avec laquelle elles perdent de l'eau. Ainsi la précédente se transforme immédiatement d'après l'équation :



Quelquefois le mécanisme de la déshydratation est différent :



164. — Les *amines-acides* sont plus stables, et par suite mieux étudiées que les amines alcooliques. Le type de ces composés est le glycocolle



On voit que ce composé pourra former des sels en s'unissant, soit aux bases, soit aux acides ; et, de fait, le glycocolle est susceptible de donner un chlorhydrate $C^2H^5AzO^2,HCl$, et un sel d'argent $C^2H^4AzO^2Ag$. De même, ces acides-amines peuvent s'unir à divers sels, et, pour certains au moins, on peut admettre que le sel s'est dédoublé en acide et base, qui se sont unis séparément à l'acide-amine.

AMINES PHÉNOLIQUES

165. — Les amines *phénoliques* sont ainsi nommées parce qu'elles présentent avec les phénols la même relation que les amines alcooliques avec les alcools; mais, en réalité, on ne peut

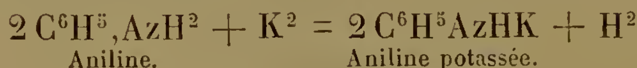
les obtenir que difficilement au moyen de ces phénols. Elles peuvent au contraire produire ces mêmes phénols quand on les traite par l'acide nitreux



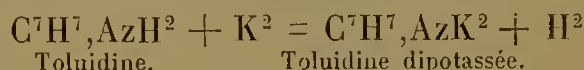
$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5{-}AzH^2} + AzO^2H = Az^2 + H^2O + \underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5{-}OH}$$

Ces amines ont des propriétés basiques faibles; les phénols ayant des propriétés acides, les amines qui leur correspondent s'en ressentent. Ainsi la monophénylamine ou aniline $C^6H^5.AzH^2$, est un corps alcalin, formant des sels bien définis; la diphénylamine $(C^6H^5)^2AzH$ est encore susceptible de s'unir aux acides, mais les sels qu'elle forme sont décomposables par l'eau, et la triphénylamine $(C^6H^5)^3Az$ ne s'unit plus du tout aux acides; ce n'est plus une base. C'est tellement bien au groupe phénolique C^6H^5 qu'est due la diminution de la propriété alcaline, que l'introduction de groupes alcooliques ne la diminue pas; ainsi la diméthylphénylamine $\begin{matrix} C^6H^5 \diagdown \\ CH^3 - Az \\ CH^3 \diagup \end{matrix}$ est une base aussi énergique que la phénylamine elle-même.

166. — Le sodium est sans action sur ces amines, tandis que le potassium se substitue à un ou plusieurs atomes d'hydrogène en donnant des amines potassées.

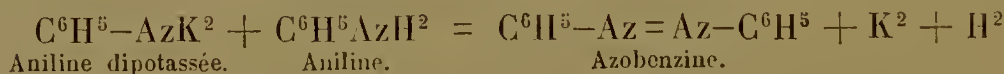


$$2\,\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5,AzH^2} + K^2 = 2\,\underset{\text{Aniline potassée.}}{C^6H^5AzHK} + H^2$$



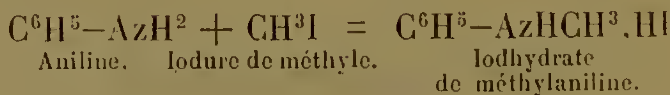
$$\underset{\text{Toluidine.}}{C^7H^7,AzH^2} + K^2 = \underset{\text{Toluidine dipotassée.}}{C^7H^7,AzK^2} + H^2$$

Ces bases peuvent à leur tour réagir sur l'amine primitive en donnant des composés azoïques, et régénérant le potassium.



$$\underset{\text{Aniline dipotassée.}}{C^6H^5{-}AzK^2} + \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5AzH^2} = \underset{\text{Azobenzine.}}{C^6H^5{-}Az{=}Az{-}C^6H^5} + K^2 + H^2$$

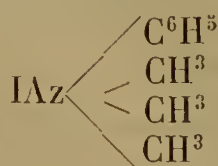
167. — Les iodures alcooliques s'unissent facilement avec les amines aromatiques, comme avec les amines alcooliques.



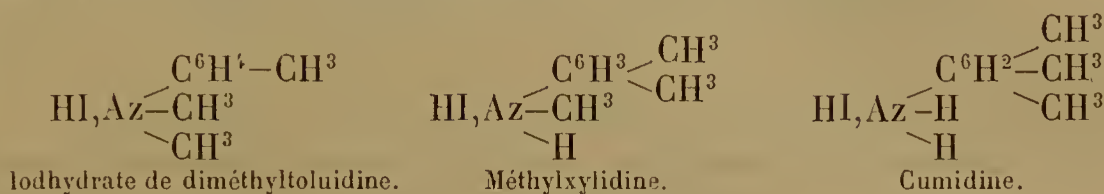
$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5{-}AzH^2} + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{CH^3I} = \underset{\text{Iodhydrate de méthylaniline.}}{C^6H^5{-}AzHCH^3.HI}$$

Ces sels subissent une transposition fort singulière quand on les chauffe vers 300°, le groupe alcoolique primitivement uni à l'azote se fixant alors sur le carbone (Hofmann, *Bul. Soc. Chim.*,

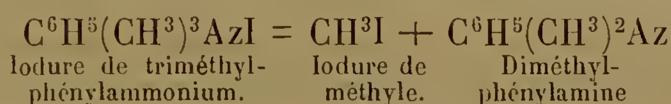
XVIII, p. 348). Ainsi l'iodure de triméthylphényl ammonium



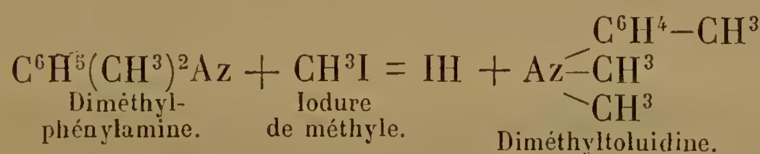
donnera successivement les iodhydrates de diméthyltoluidine, de méthylxylidine, et finalement de cumidine :



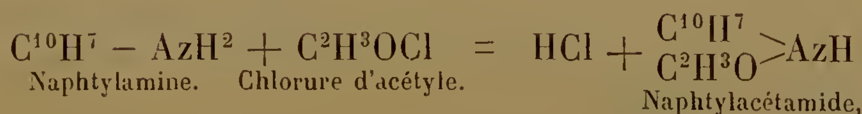
Sous l'influence de la température élevée, on doit admettre que ces iodhydrates se dissocient d'abord en amine et iodure alcoolique



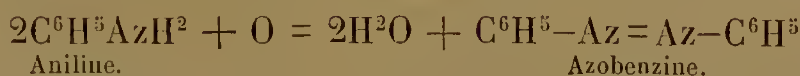
et que celui-ci réagit sur le groupe aromatique, d'après l'équation :



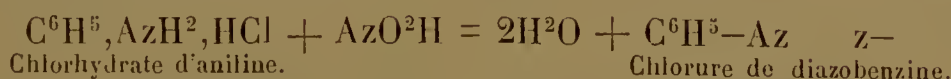
Les chlorures acides réagissent également sur les amines aromatiques en donnant des alcalamides ou amides substituées (voir § 179).



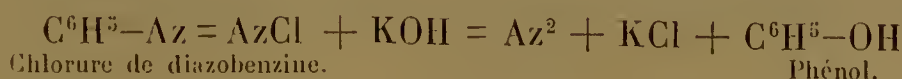
168. — Les oxydants (permanganate, peroxyde de plomb) transforment les amines phénoliques en composés azoïques (voir plus bas)



L'acide nitreux s'unit aux amines primaires en donnant un dérivé diazoïque :

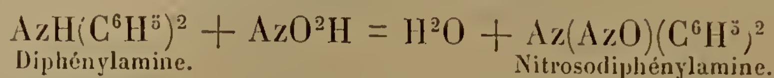


Celui-ci se décompose, sous l'action des alcalis et de la chaleur, en azote et phénol



L'action finale de l'acide nitreux ou du nitrite de sodium est donc la même sur les amines phénoliques et alcooliques, seulement on obtient avec les amines cycliques des composés intermédiaires que l'on ne peut isoler avec les premières.

L'acide nitreux réagit également sur les amines secondaires en donnant des composés nitrosés

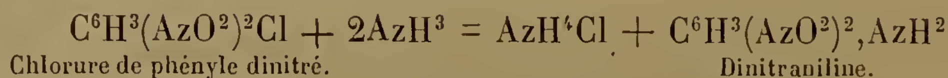


$$AzH(C^6H^5)^2 + AzO^2H = H^2O + Az(AzO)(C^6H^5)^2$$

Diphénylamine. Nitrosodiphénylamine.

Il est au contraire sans action sur les amines tertiaires.

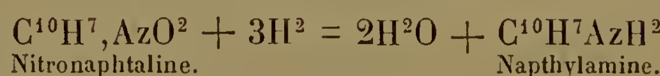
169. Modes de formation. — Les chlorures phénoliques sont plus stables que les chlorures alcooliques et le chlore ne peut en être déplacé qu'exceptionnellement, lorsque le noyau renferme déjà plusieurs oxhydriles ou plusieurs groupes AzO^2 (§ 120). Ce n'est que dans ces cas que l'on pourra obtenir une amine aromatique par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure phénolique.



$$C^6H^3(AzO^2)^2Cl + 2AzH^3 = AzH^4Cl + C^6H^3(AzO^2)^2,AzH^2$$

Chlorure de phényle dinitré. Dinitraniline.

On prépare habituellement les amines aromatiques primaires en réduisant les dérivés nitrés (Zinin)

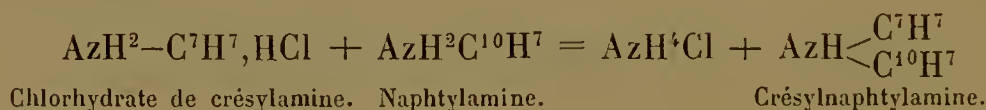


$$C^{10}H^7,AzO^2 + 3H^2 = 2H^2O + C^{10}H^7AzH^2$$

Nitronaphtaline. Napthylamine.

Les réducteurs que l'on emploie le plus fréquemment sont : le fer et l'acide acétique, l'étain et l'acide chlorhydrique, le sulfhydrate d'ammoniaque.

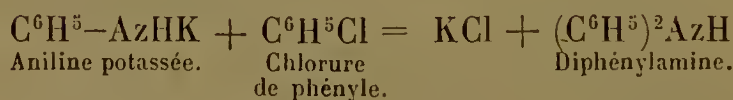
On obtient les amines secondaires en chauffant vers 250° un sel d'amine primaire avec une amine également primaire :



$$AzH^2{-}C^7H^7,HCl + AzH^2C^{10}H^7 = AzH^4Cl + AzH{<}^{C^7H^7}_{C^{10}H^7}$$

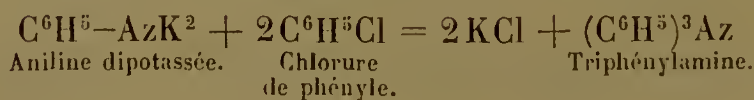
Chlorhydrate de crésylamine. Naphtylamine. Crésylnaphtylamine.

Les chlorures phénoliques réagissent sur les amines mono et dipotassées en donnant une amine secondaire et une amine tertiaire.



$$C^6H^5{-}AzHK + C^6H^5Cl = KCl + (C^6H^5)^2AzH$$

Aniline potassée. Chlorure de phényle. Diphénylamine.

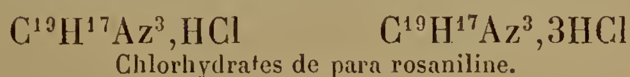


$$C^6H^5{-}AzK^2 + 2C^6H^5Cl = 2KCl + (C^6H^5)^3Az$$

Aniline dipotassée. Chlorure de phényle. Triphénylamine.

170. Amines polyatomiques. — Les amines polyatomiques dérivent des phénols polyatomiques, ou des acides et aldéhydes phénols par remplacement d'un ou plusieurs oxhydriles par des groupes AzH^2. Elles présentent réunies les propriétés de ces divers groupes. Nous allons cependant signaler quelques particularités de cette classe de composés.

Ces polyamines forment des sels en s'unissant, soit avec une seule molécule d'acide monobasique, soit avec un nombre égal au nombre de groupes AzH^2 qu'elles renferment.

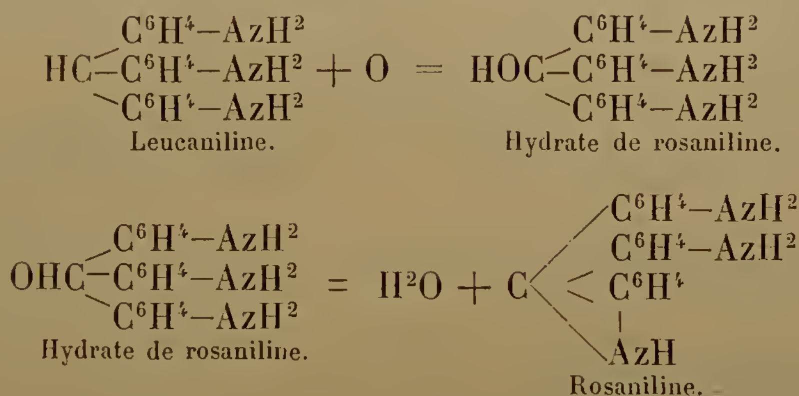


$$C^{19}H^{17}Az^3,HCl \qquad C^{19}H^{17}Az^3,3HCl$$

Chlorhydrates de para rosaniline.

Elles s'oxydent facilement en donnant naissance à de très belles matières colorantes. Cette oxydation se fait de bien des façons différentes suivant l'amine employée; fréquemment plusieurs molécules se réunissent avec perte d'eau.

Le triamidotriphénylméthane (leucaniline) absorbe d'abord un atome d'oxygène, puis perd une molécule d'eau.



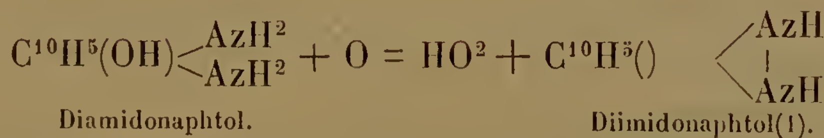
$$HC \begin{cases} C^6H^4-AzH^2 \\ C^6H^4-AzH^2 \\ C^6H^4-AzH^2 \end{cases} + O = HOC \begin{cases} C^6H^4-AzH^2 \\ C^6H^4-AzH^2 \\ C^6H^4-AzH^2 \end{cases}$$

Leucaniline. — Hydrate de rosaniline.

$$OHC \begin{cases} C^6H^4-AzH^2 \\ C^6H^4-AzH^2 \\ C^6H^4-AzH^2 \end{cases} = H^2O + C \begin{cases} C^6H^4-AzH^2 \\ C^6H^4-AzH^2 \\ C^6H^4 \\ \mid \\ AzH \end{cases}$$

Hydrate de rosaniline. — Rosaniline.

L'oxydation du diamidonaphtol se fait différemment et va nous fournir l'occasion d'étudier une nouvelle classe d'amines aromatiques



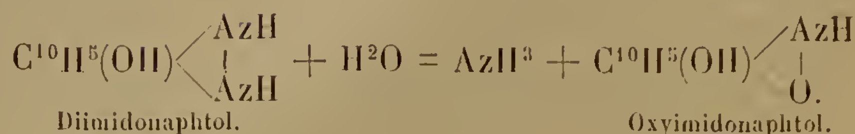
$$C^{10}H^5(OH) \begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases} + O = HO^2 + C^{10}H^5() \begin{cases} AzH \\ \mid \\ AzH \end{cases}$$

Diamidonaphtol. — Diimidonaphtol(1).

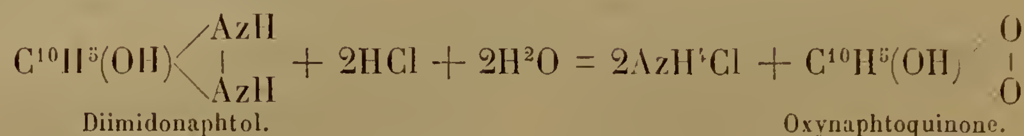
Le diimidonaphtol, traité par l'hydrogène naissant, se convertit de nouveau en diamidonaphtol.

(1) Il est à remarquer que ce composé n'est pas une imide suivant la définition que nous avons donnée des imides, puisque les groupes AzH ne sont pas unis à des restes acides. Du reste, ses propriétés l'éloignent des imides proprement dites.

L'ébullition avec l'eau décompose le diimidonaphtol d'après l'équation :

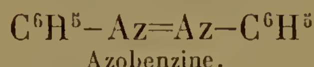


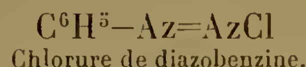
L'acide chlorhydrique bouillant fait subir la même substitution aux deux groupes AzH

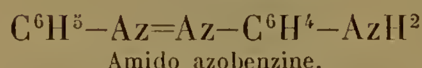


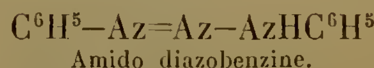
Cette réaction, très intéressante, montre que le diimidonaphtol doit être considéré comme le type des diamines correspondant aux quinones.

171. Composés diazoïques et azoïques. — On désigne ainsi des composés renfermant deux atomes d'azote unis par une double liaison. Lorsque chacun de ces atomes est uni à un noyau aromatique, on a un composé *azoïque*, tandis que l'on réserve le nom de composés *diazoïques* à ceux où l'un des atomes de carbone est uni à un noyau non cyclique (P. Griess)







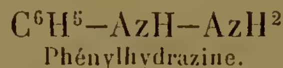


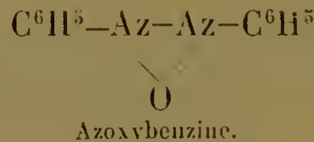
On connaît des composés diazoïques renfermant un radical alcoolique ; tel est le corps



mais on n'a pu préparer de composés de cet ordre renfermant deux radicaux alcooliques.

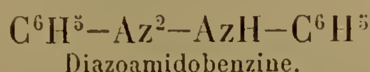
A ces composés, il faut rattacher les hydrazines et les composés oxyazoïques :





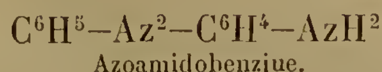
qui en dérivent par hydrogénation et oxydation, bien que ces composés ne renferment pas de double liaison entre leurs atomes d'azote.

172. — Les composés diazoïques sont généralement peu stables. Abandonnés à eux-mêmes, ils se transforment spontanément en composés azoïques



$C^6H^5-Az^2-AzH-C^6H^5$

Diazoamidobenzine.

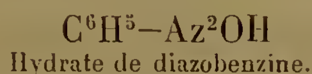


$C^6H^5-Az^2-C^6H^4-AzH^2$

Azoamidobenzine.

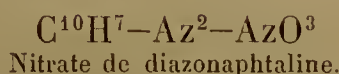
Lorsqu'on les chauffe, ils se décomposent, souvent avec assez d'énergie, pour que l'on ait pu les utiliser comme matières explosives.

Les composés diazoïques forment de véritables sels, susceptibles de faire des doubles décompositions. L'hydrate est fort peu stable, le chlorure et le nitrate le sont plus.



$C^6H^5-Az^2OH$

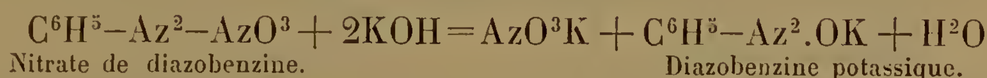
Hydrate de diazobenzine.



$C^{10}H^7-Az^2-AzO^3$

Nitrate de diazonaphtaline.

Lorsqu'on les traite par un grand excès de potasse, ils s'y dissolvent, et on obtient un véritable sel où le groupe diazoïque joue cette fois le rôle d'acide :

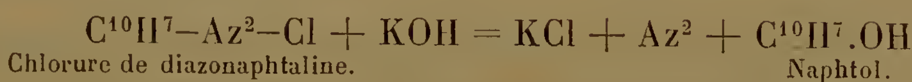


$$C^6H^5-Az^2-AzO^3 + 2KOH = AzO^3K + C^6H^5-Az^2.OK + H^2O$$

Nitrate de diazobenzine. — Diazobenzine potassique.

et ces composés précipitent par les sels d'argent, de mercure, en donnant des sels où l'argent et le mercure remplacent le potassium.

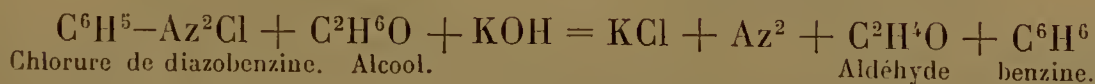
Les composés diazoïques, chauffés avec de la potasse, donnent naissance à un phénol



$$C^{10}H^7-Az^2-Cl + KOH = KCl + Az^2 + C^{10}H^7.OH$$

Chlorure de diazonaphtaline. — Naphtol.

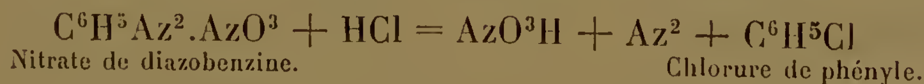
En présence d'alcool, la réaction est différente, on obtient l'hydrocarbure correspondant :



$$C^6H^5-Az^2Cl + C^2H^6O + KOH = KCl + Az^2 + C^2H^4O + C^6H^6$$

Chlorure de diazobenzine. Alcool. — Aldéhyde benzine.

Par ébullition avec un acide, un composé diazoïque donne l'éther phénolique correspondant à l'acide employé :

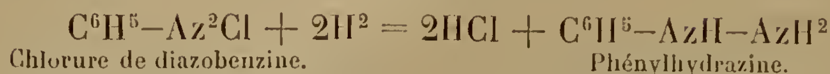


$$C^6H^5Az^2.AzO^3 + HCl = AzO^3H + Az^2 + C^6H^5Cl$$

Nitrate de diazobenzine. — Chlorure de phényle.

Ces trois réactions sont précieuses, puisqu'elles permettent de transformer un composé diazoïque (et par conséquent une amine), en un hydrocarbure, en un phénol ou en ses éthers.

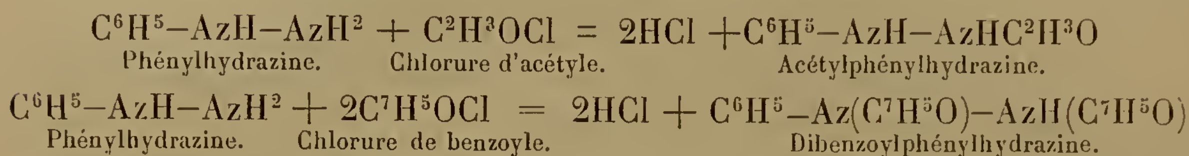
173. — L'hydrogène naissant transforme facilement les composés diazoïques en hydrazines (E. Fischer)



$$C^6H^5{-}Az^2Cl + 2H^2 = 2HCl + C^6H^5{-}AzH{-}AzH^2$$

Chlorure de diazobenzine. Phénylhydrazine.

Les hydrazines doivent être considérées comme de véritables amines secondaires, elles donnent des sels bien définis, des chlorures doubles, des dérivés nitrosés. Les chlorures d'acides fournissent des alcalamides renfermant un ou deux radicaux acides.



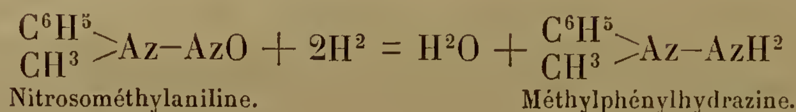
$$C^6H^5{-}AzH{-}AzH^2 + C^2H^3OCl = 2HCl + C^6H^5{-}AzH{-}AzHC^2H^3O$$

Phénylhydrazine. Chlorure d'acétyle. Acétylphénylhydrazine.

$$C^6H^5{-}AzH{-}AzH^2 + 2C^7H^5OCl = 2HCl + C^6H^5{-}Az(C^7H^5O){-}AzH(C^7H^5O)$$

Phénylhydrazine. Chlorure de benzoyle. Dibenzoylphénylhydrazine.

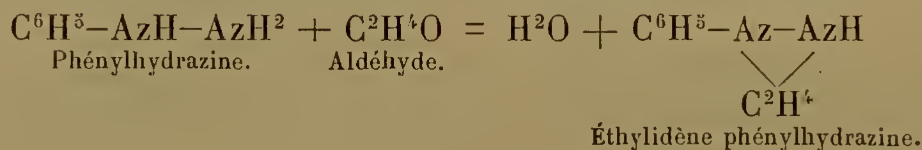
Un atome d'hydrogène peut également être substitué par un radical alcoolique (1) ou phénolique, en donnant les hydrazines secondaires. On les obtient facilement en réduisant les dérivés nitrosés des amines secondaires



$$\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}{>}Az{-}AzO + 2H^2 = H^2O + \begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}{>}Az{-}AzH^2$$

Nitrosométhylaniline. Méthylphénylhydrazine.

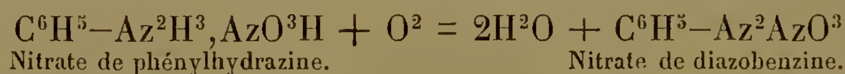
Les aldéhydes s'unissent avec les hydrazines en formant des composés complexes, généralement peu solubles (Fischer)



$$C^6H^5{-}AzH{-}AzH^2 + C^2H^4O = H^2O + C^6H^5{-}Az{-}AzH \diagdown\!\diagup C^2H^4$$

Phénylhydrazine. Aldéhyde. Éthylidène phénylhydrazine.

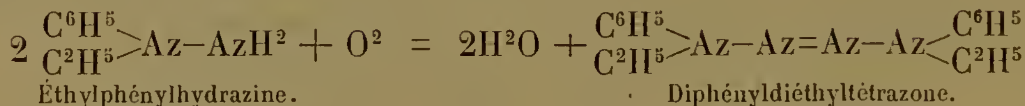
174. — Les hydrazines sont facilement oxydables. En solution acide, elles régénèrent le composé diazoïque qui leur a donné naissance :



$$C^6H^5{-}Az^2H^3,AzO^3H + O^2 = 2H^2O + C^6H^5{-}Az^2AzO^3$$

Nitrate de phénylhydrazine. Nitrate de diazobenzine.

Oxydées en solution neutre ou alcaline par l'oxyde rouge de mercure, elles donnent une *tétrazone*



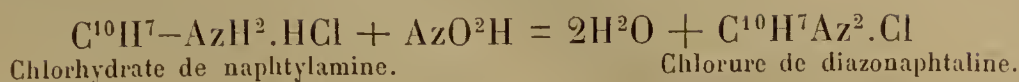
$$2\,\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}{>}Az{-}AzH^2 + O^2 = 2H^2O + \begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}{>}Az{-}Az{=}Az{-}Az{<}\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}$$

Éthylphénylhydrazine. Diphényldiéthyltétrazone.

175. — On obtient les composés diazoïques en traitant

(1) Les hydrazines étant beaucoup plus stables que les composés diazoïques ont leurs représentants dans la série grasse. Ainsi, on connaît l'éthylhydrazine $C^2H^5 - AzH - AzH^2$, et de nombreux dérivés.

les sels d'amines par l'acide nitreux ou le nitrite de sodium



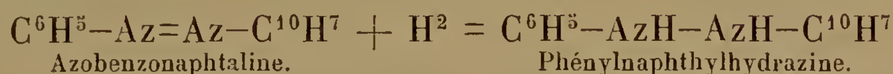
$$C^{10}H^7{-}AzH^2.HCl + AzO^2H = 2H^2O + C^{10}H^7Az^2.Cl$$

Chlorhydrate de naphtylamine. Chlorure de diazonaphtaline.

Il est à remarquer que l'un des atomes d'azote provient de l'acide nitreux. Ce dernier n'agit donc pas seulement comme oxydant, et ce mode de formation les sépare des composés azoïques dont dont nous allons maintenant faire l'histoire.

176. Composés azoïques. — Tous ces composés renferment le groupe Az^2 uni à deux groupes phénoliques. Ce sont des corps généralement assez stables, cristallisés, souvent colorés en jaune ou en rouge. Ils ne sont plus susceptibles de former des sels comme les composés diazoïques, à moins qu'ils ne contiennent en outre des groupes acides ou amines.

La plupart des réactifs sont sans action sur le groupe Az^2 et leur action se porte sur les noyaux aromatiques auxquels il est uni ; cependant le brome, l'oxygène et surtout l'hydrogène peuvent donner des produits d'addition directe

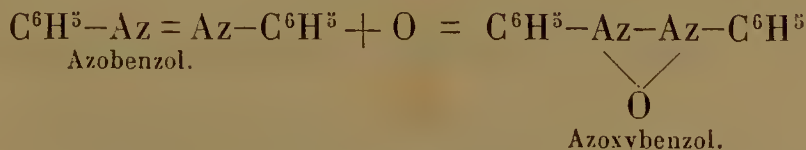


$$C^6H^5{-}Az{=}Az{-}C^{10}H^7 + H^2 = C^6H^5{-}AzH{-}AzH{-}C^{10}H^7$$

Azobenzonaphtaline. Phénylnaphthylhydrazine.

Les composés obtenus par fixation d'hydrogène sont encore des hydrazines, semblables à celles que nous avons décrites plus haut, seulement elles régénèrent le composé dont elles dérivent sous l'action des oxydants les plus faibles; le contact de l'air est souvent suffisant pour amener cette transformation.

L'acide chromique en solution acétique convertit les corps azoïques en composés oxyazoïques

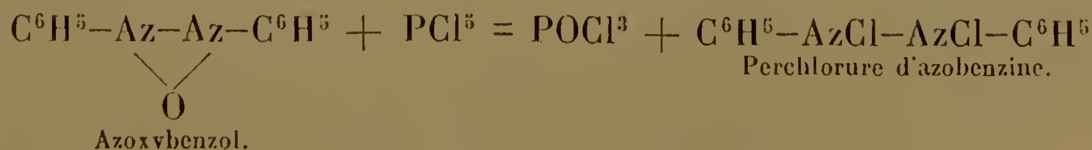


$$C^6H^5{-}Az = Az{-}C^6H^5 + O = C^6H^5{-}Az{-}Az{-}C^6H^5 \text{ (les deux Az liés à O)}$$

Azobenzol. Azoxybenzol.

Ces derniers sont très instables et se réduisent facilement. Lorsqu'on les chauffe, ils se transforment en composé azoïque et oxygène, qui brûle entièrement une partie du composé azoïque régénéré.

Le perchlorure de phosphore remplace l'atome d'oxygène par deux de chlore



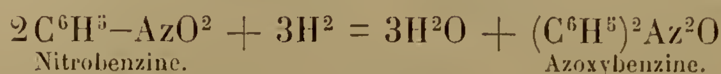
$$C^6H^5{-}Az{-}Az{-}C^6H^5 \text{ (les deux Az liés à O)} + PCl^5 = POCl^3 + C^6H^5{-}AzCl{-}AzCl{-}C^6H^5$$

Azoxybenzol. Perchlorure d'azobenzine.

et le perchlorure formé abandonne facilement deux atomes de chlore, en revenant au type plus stable du composé azoïque.

177. — Les corps azoïques se forment par réduction ménagée des dérivés nitrés.

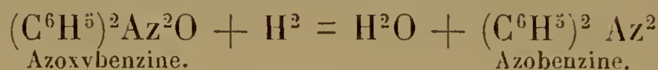
Il se produit d'abord un composé oxyazoïque qui se décompose ainsi que nous l'avons exposé plus haut. Ainsi, l'amalgame de sodium transforme d'abord la nitrobenzine en azoxybenzine.



$$2C^6H^5{-}AzO^2 + 3H^2 = 3H^2O + (C^6H^5)^2Az^2O$$

Nitrobenzine. Azoxybenzine.

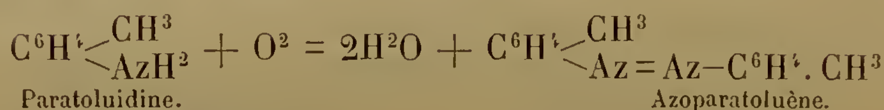
Ce dernier donne à son tour de l'azobenzine si l'on prolonge la réaction :



$$(C^6H^5)^2Az^2O + H^2 = H^2O + (C^6H^5)^2\,Az^2$$

Azoxybenzine. Azobenzine.

Inversement, on obtient les composés azoïques par l'oxydation ménagée d'une amine au moyen du permanganate de potassium ou du peroxyde de plomb.



$$C^6H^4{<}^{CH^3}_{AzH^2} + O^2 = 2H^2O + C^6H^4{<}^{CH^3}_{Az=Az-C^6H^4.CH^3}$$

Paratoluidine. Azoparatoluène.

Enfin un mode de formation intéressant parce qu'il montre bien la constitution de ces composés, consiste à faire réagir le sel d'un composé diazoïque sur un phénol ou une amine



$$C^6H^5{-}Az{=}AzCl + C^{10}H^7.OH = HCl + C^6H^5{-}Az{=}Az{-}C^{10}H^7,OH$$

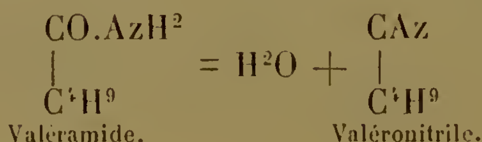
Chlorure de diazobenzine. Naphtol. Azobenzonaphtol.

AMIDES

178. — La classe des amides a été découverte pas Dumas en 1847.

On peut les envisager comme de l'ammoniaque dont un atome d'hydrogène est remplacé par un reste acide. Tous ces composés renfermeront donc le groupe $CO{-}AzH^2$. Ces composés sont neutres, les propriétés basiques de l'amidogène neutralisant les propriétés acides du groupe électro-négatif avec lequel il est uni.

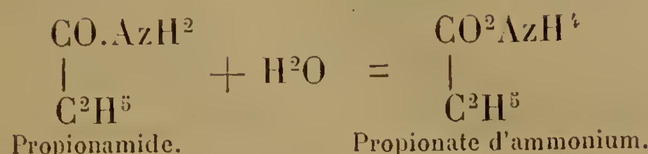
Soumises à l'action de la chaleur ou mieux des déshydratants, les amides perdent de l'eau et donnent un nitrile



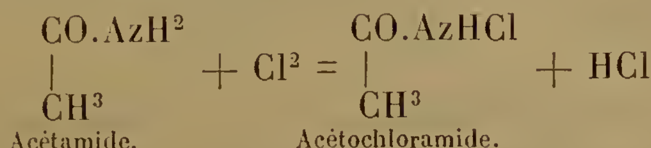
$$\begin{matrix} CO.AzH^2 \\ | \\ C^4H^9 \end{matrix} = H^2O + \begin{matrix} CAz \\ | \\ C^4H^9 \end{matrix}$$

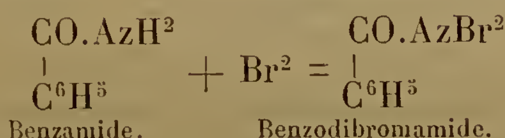
Valéramide. Valéronitrile.

Inversement, les amides peuvent fixer de l'eau en régénérant un sel ammoniacal.



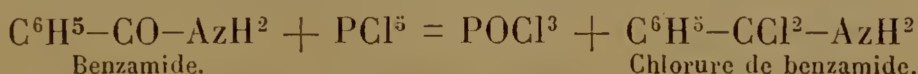
179. — Le chlore, le brome, transforment les amides en chloramides, bromamides (Hofmann)





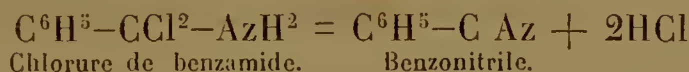
Ces composés sont peu stables et perdent facilement de l'acide carbonique et de l'acide bromhydrique en donnant une amine (voir § 160).

Le perchlorure de phosphore réagit sur les amides en remplaçant l'atome d'oxygène par deux atomes de chlore, et formant ainsi un chlorure d'amide (1) (Gehrardt)

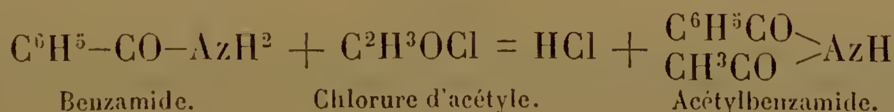


Ces chlorures d'amides perdent facilement, soit une, soit deux molécules d'acide chlorhydrique en donnant un chlorure d'imide ou un nitrile :



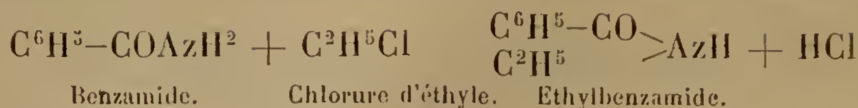


Les chlorures acides réagissent sur les amides en donnant des amides secondaires :



(1) Ces corps sont instables et ne peuvent être préparés que difficilement, lorsque l'on part d'une amide non substituée ; on peut au contraire facilement les isoler en partant des alcalamides. Ainsi le chlorure d'éthylbenzamide $C^6H^5—CCl^2—AzHC^2H^5$ est un magnifique corps, ne se décomposant pas à la température de 100°.

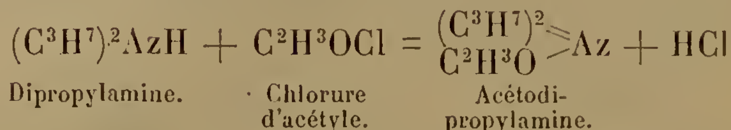
Les chlorures ou iodures alcooliques donnent une *alcalamide*



$$C^6H^5{-}COAzH^2 + C^2H^5Cl \quad \begin{matrix}C^6H^5{-}CO\\C^2H^5\end{matrix}{>}AzH + HCl$$

Benzamide. Chlorure d'éthyle. Ethylbenzamide.

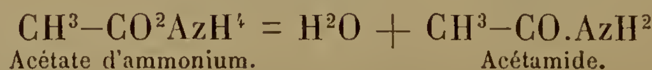
On obtient plus facilement ces mêmes alcalamides en faisant réagir les chlorures acides sur les amines primaires ou secondaires :



$$(C^3H^7)^2AzH + C^2H^3OCl = \begin{matrix}(C^3H^7)^2\\C^2H^3O\end{matrix}{>}Az + HCl$$

Dipropylamine. Chlorure d'acétyle. Acétodipropylamine.

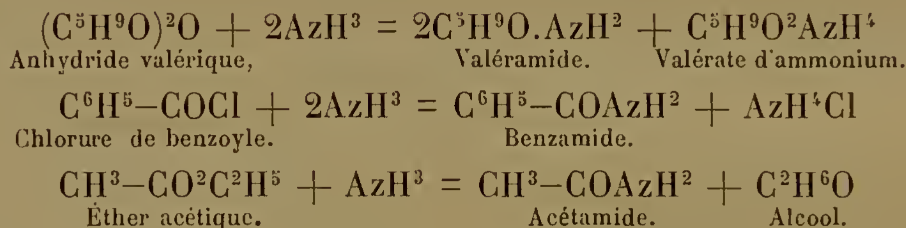
180. Modes de formation. — Les amides prennent naissance par déshydratation d'un sel ammoniacal. Cette perte d'eau peut être obtenue, soit en chauffant le sel ammonical tout formé avec un corps avide d'eau tel que l'anhydride phosphorique,



$$CH^3{-}CO^2AzH^4 = H^2O + CH^3{-}CO.AzH^2$$

Acétate d'ammonium. Acétamide.

soit en combinant l'ammoniaque avec un corps qui dérive des acides avec perte d'eau, tel qu'un anhydride, un chlorure acide ou un éther



$$(C^5H^9O)^2O + 2AzH^3 = 2C^5H^9O.AzH^2 + C^5H^9O^2AzH^4$$

Anhydride valérique, Valéramide. Valérate d'ammonium.

$$C^6H^5{-}COCl + 2AzH^3 = C^6H^5{-}COAzH^2 + AzH^4Cl$$

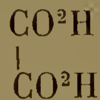
Chlorure de benzoyle. Benzamide.

$$CH^3{-}CO^2C^2H^5 + AzH^3 = CH^3{-}COAzH^2 + C^2H^6O$$

Éther acétique. Acétamide. Alcool.

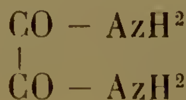
181. Amides des acides polyatomiques. — Les acides polyatomiques peuvent de même donner naissance à des amides complexes où l'on retrouvera des groupements acides, alcools, phénols, etc. Ces corps n'offrent pas de particularités qui méritent de nous arrêter. Ils peuvent aussi présenter plusieurs fois le groupe CO—AzH², caractéristique des amides.

Ainsi l'acide oxalique



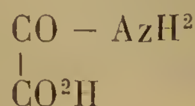
$$\begin{matrix}CO^2H\\|\\CO^2H\end{matrix}$$

pourra donner, par l'un des procédés précédemment décrits, une amide neutre où les deux oxhydriles seront substitués par des groupes AzH². L'oxamide sera donc



$$\begin{matrix}CO - AzH^2\\|\\CO - AzH^2\end{matrix}$$

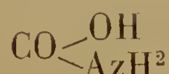
Mais cet acide peut donner naissance à une autre amide, où un seul oxhydrile est ainsi substitué


$$\begin{array}{l} CO - AzH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

Ce composé renferme encore un groupe acide, et on l'appelle l'*acide oxamique*. Il peut donner naissance à des sels, à des éthers, et fonctionne comme acide monobasique.

L'acide carbonique, qui est diatomique, peut également donner deux amides :

L'une, qui est acide

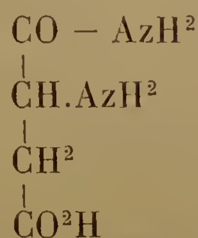

$$CO \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown AzH^2 \end{array}$$

est l'*acide carbamique*, que l'on ne peut isoler à l'état libre, mais dont on connaît le sel ammoniacal et de nombreux éthers; l'autre, la *carbamide* ou *urée*


$$CO \begin{array}{l} \diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2 \end{array}$$

est un corps neutre, très stable et qui présente des dérivés très nombreux et très intéressants.

Enfin, on connaît des amides plus complexes. Telle est l'asparagine


$$\begin{array}{l} CO - AzH^2 \\ | \\ CH.AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

à la fois amide, amine et acide (voir § 148).

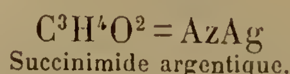
182. Imides. — Nous avons vu que les amides secondaires renfermaient le groupe AzH uni à deux radicaux acides. Elles prennent le nom d'*imides* lorsque ces deux oxhydriles proviennent d'un même acide. Les acides polybasiques seuls pourront donc former des imides.

Les amides sont des corps neutres, les propriétés basiques de l'amidogène étant neutralisées par le reste acide auquel il est uni. Les imides sont au contraire de véritables acides, le groupe AzH étant insuffisant pour neutraliser deux carboxyles; ainsi, l'imide la mieux étudiée, la *carbimide*,


$$O = C = AzH$$

avait d'abord été désignée sous le nom d'acide cyanique (1).

Les imides sont donc susceptibles de s'unir avec les bases pour former des dérivés métalliques comparables aux sels, faisant la double décomposition comme eux

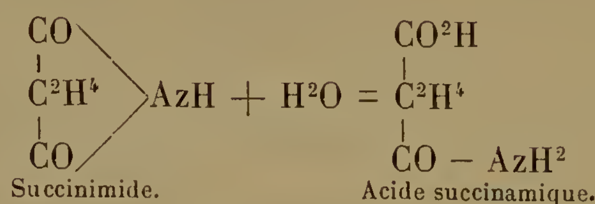


$$C^3H^4O^2 = AzAg$$

Succinimide argentique.

et, chose singulière, c'est l'atome d'hydrogène du groupe AzH qui acquiert des propriétés acides, par suite de son voisinage avec deux groupes acides.

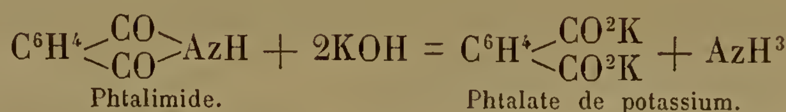
Les imides peuvent fixer de l'eau ou des alcalis en donnant d'abord une amide acide :



$$\begin{matrix} CO \diagdown \\ | \\ C^2H^4 \quad \rangle AzH \\ | \\ CO \diagup \end{matrix} + H^2O = \begin{matrix} CO^2H \\ | \\ C^2H^4 \\ | \\ CO - AzH^2 \end{matrix}$$

Succinimide. Acide succinamique.

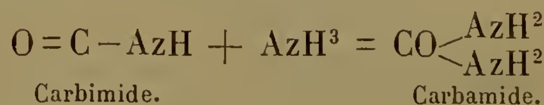
Si l'on pousse plus loin l'hydratation, on obtient l'acide auquel se rattache l'imide :



$$C^6H^4 \begin{matrix} < CO > \\ < CO > \end{matrix} AzH + 2KOH = C^6H^4 \begin{matrix} < CO^2K \\ < CO^2K \end{matrix} + AzH^3$$

Phtalimide. Phtalate de potassium.

Par une réaction analogue, les imides s'unissent avec l'ammoniaque en donnant une diamide

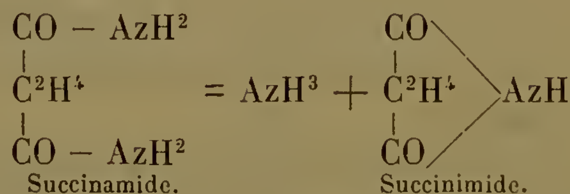


$$O = C - AzH + AzH^3 = CO \begin{matrix} < AzH^2 \\ < AzH^2 \end{matrix}$$

Carbimide. Carbamide.

183. Modes de formation. — Les réactions qui donnent naissance aux imides sont les inverses des deux précédentes :

Une diamide, fortement chauffée, peut perdre de l'ammoniaque et se transformer en imide



$$\begin{matrix} CO - AzH^2 \\ | \\ C^2H^4 \\ | \\ CO - AzH^2 \end{matrix} = AzH^3 + \begin{matrix} CO \diagdown \\ | \\ C^2H^4 \quad \rangle AzH \\ | \\ CO \diagup \end{matrix}$$

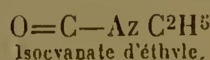
Succinamide. Succinimide.

(1) On réserve aujourd'hui le nom d'acide cyanique à un isomère de la carbimide, CAz. OH ; cependant on lui attribue encore souvent le nom d'acide isocyanique pour rappeler qu'elle donne naissance à des éthers et à des sels, comme un véritable acide.



$Az \equiv C - OC^2H^5$

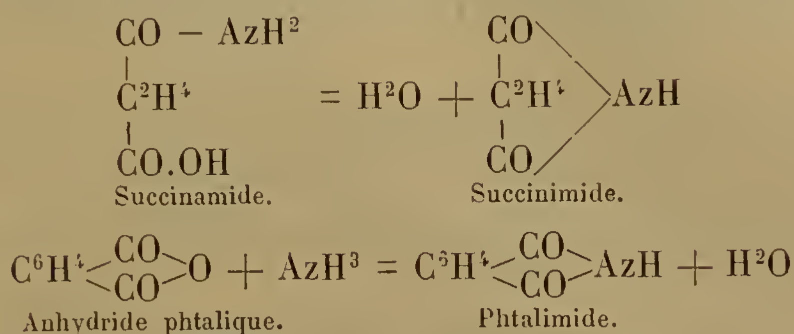
Cyanate d'éthyle.



$O = C - Az\ C^2H^5$

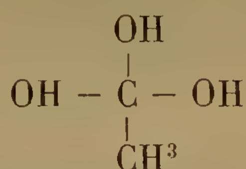
Isocyanate d'éthyle.

On obtient encore une imide par déshydratation d'une amide acide, ou, ce qui revient au même, en faisant réagir sur un anhydride d'acide polybasique une quantité ménagée d'ammoniaque

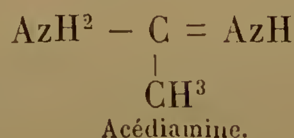


184. — A côté des imides se trouve une classe de composés fort curieux, les *amidines*, qui renferment comme elles le groupe AzH.

On sait que l'on peut envisager les hydrates des acides monatomiques ou carbérines comme des alcools triatomiques,



Or les amidines prennent naissance par remplacement de deux oxhydriles par un groupe AzH diatomique, le troisième étant substitué par un groupe AzH^2

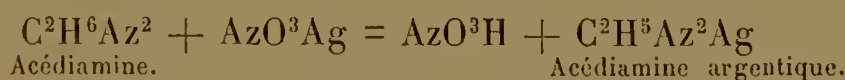


185. — Ce sont des bases énergiques, formant des sels en général bien cristallisés, et ne renfermant qu'une molécule d'acide monatomique pour deux atomes d'azote. Ainsi le chlorhydrate d'acédiamine a pour composition



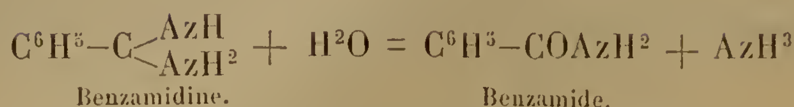
Le groupe AzH^2 a donc seul des propriétés basiques.

Lorsque l'on traite une solution d'une amidine par le nitrate d'argent, elle donne une combinaison argentique



comparable à celle que donnent les imides. Ainsi les groupes AzH et AzH^2 ont conservé dans les amidines leurs propriétés respectives.

L'alcool aqueux décompose les amidines en ammoniaque et amide



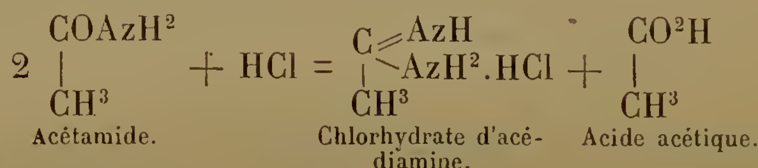
$$C^6H^5-C\lessgtr^{AzH}_{AzH^2} + H^2O = C^6H^5-COAzH^2 + AzH^3$$

Benzamidine. Benzamide.

Les trois atomes d'hydrogène unis aux deux atomes d'azote peuvent être échangés contre des radicaux alcooliques ou phénoliques. On obtient alors des amidines substituées qui peuvent présenter de nombreux cas d'isomérie.

186. — Les amidines, simples ou substituées, prennent naissance dans un grand nombre de réactions. Nous signalerons seulement les plus importantes :

α. On chauffe en tubes scellés une amide avec de l'acide chlorhydrique



$$2\begin{matrix}COAzH^2\\|\\CH^3\end{matrix} + HCl = \begin{matrix}C\lessgtr^{AzH}_{AzH^2.HCl}\\|\\CH^3\end{matrix} + \begin{matrix}CO^2H\\|\\CH^3\end{matrix}$$

Acétamide. Chlorhydrate d'acédiamine. Acide acétique.

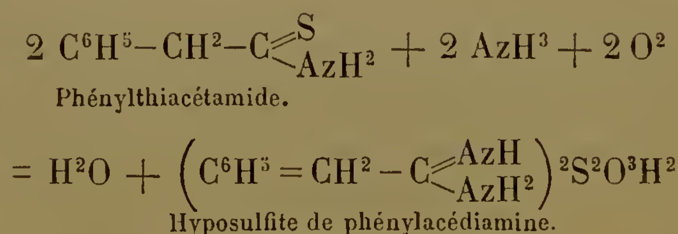
β. On chauffe un chlorure renfermant un groupe CCl^3 avec de l'ammoniaque ou une amine



$$C^6H^5-CCl^3 + 5C^6H^5-AzH^2 = C^6H^5-C\lessgtr^{AzC^6H^5}_{AzHC^6H^5} + 3C^6H^5AzH^2.HCl$$

Phénylchloroforme. Aniline. Diphénylbenzamidine. Chlorhydrate d'aniline.

γ. On laisse s'oxyder à l'air un mélange d'une thiamide avec de l'ammoniaque ou une amine. Le soufre est alors remplacé par un groupe AzH



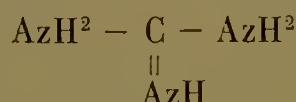
$$2\,C^6H^5-CH^2-C\lessgtr^{S}_{AzH^2} + 2\,AzH^3 + 2\,O^2$$

Phénylthiacétamide.

$$= H^2O + \left(C^6H^5=CH^2-C\lessgtr^{AzH}_{AzH^2}\right)^2S^2O^3H^2$$

Hyposulfite de phénylacédiamine.

Enfin, on peut rattacher à ces corps la *guanidine*

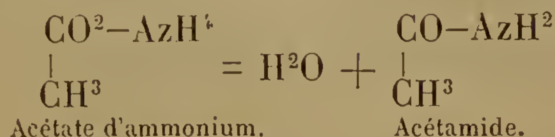


$$\begin{matrix}AzH^2 - C - AzH^2\\ \|\\ AzH\end{matrix}$$

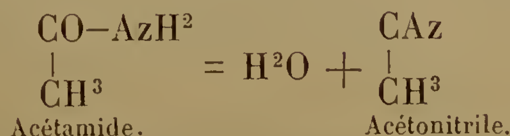
deux fois amide et une fois imide; il est à remarquer que les quatre atomicités du carbone étant saturées par l'azote, ce composé ne saurait avoir d'homologue.

NITRILES.

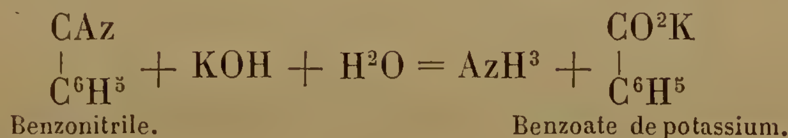
187. — Les amides pouvaient être envisagées comme des sels ammoniacaux qui auraient perdu une molécule d'eau.

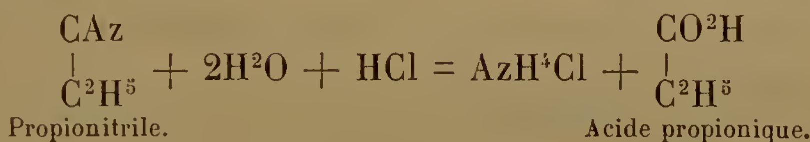


Elles peuvent à leur tour subir une nouvelle déshydratation et donner un nitrile :



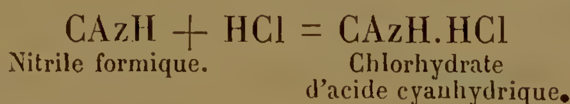
La propriété caractéristique des nitriles est de pouvoir, par une réaction inverse, fixer deux molécules d'eau pour reproduire l'acide dont ils dérivent ; cette saponification peut être réalisée, en chauffant un nitrile, soit avec de la potasse étendue, soit avec un acide minéral concentré



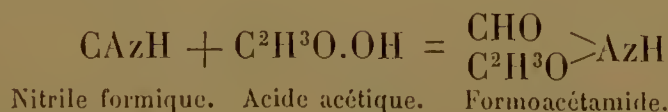


Les nitriles pouvant être obtenus synthétiquement ainsi que nous l'exposons plus loin, cette réaction offre un moyen journellement employé de réaliser la synthèse des acides organiques.

188. — Les acides minéraux s'unissent avec les nitriles, en formant des combinaisons qui se dissocient facilement (A. Gautier).

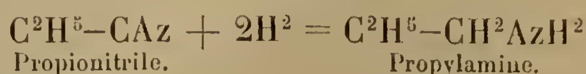


En chauffant vers 250° les nitriles avec des acides organiques, on obtient des combinaisons qui sont au contraire très stables, et que l'on doit envisager comme des amides secondaires.



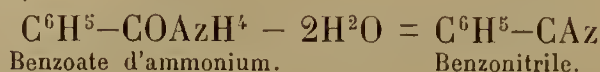
Les nitriles fixent difficilement le brome, et l'on ne peut isoler

de combinaison définie de ces deux corps; l'hydrogène naissant les transforme facilement en amines primaires.



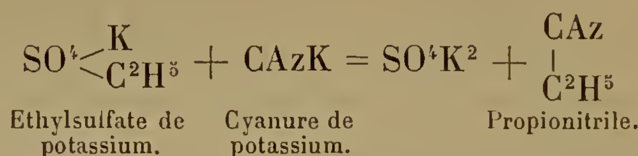
$$C^2H^5{-}CAz + 2H^2 = C^2H^5{-}CH^2AzH^2$$
Propionitrile. Propylamine.

189. — Les deux procédés de préparation des nitriles habituellement employés consistent à déshydrater un sel ammoniacal (Fehling, Dumas)



$$C^6H^5{-}COAzH^4 - 2H^2O = C^6H^5{-}CAz$$
Benzoate d'ammonium. Benzonitrile.

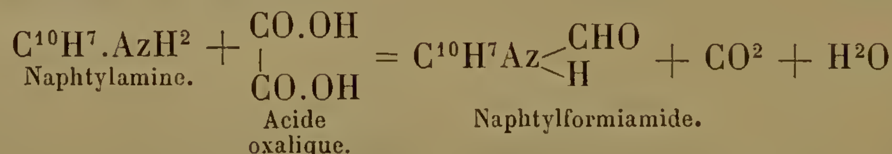
ou à traiter les dérivés métalliques du nitrile formique (cyanures) par un iodure ou un sulfate alcoolique (Dumas, Malagutti et Leblanc).



$$SO^4{<}^{K}_{C^2H^5} + CAzK = SO^4K^2 + \begin{array}{c}CAz\\ |\\ C^2H^5\end{array}$$
Ethylsulfate de potassium. Cyanure de potassium. Propionitrile.

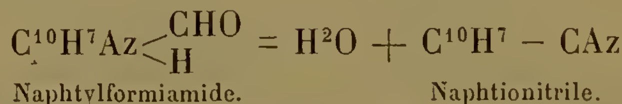
Ce mode de formation fait désigner quelquefois les nitriles sous le nom d'éthers cyanhydriques, dérivant par double décomposition d'un éther par un cyanure; mais ils s'éloignent des éthers proprement dits puisque, par saponification, ils ne peuvent plus reproduire l'alcool qui leur a donné naissance.

Hofmann a indiqué une méthode fort intéressante pour préparer les nitriles aromatiques. Elle consiste à distiller une amine phénolique avec de l'acide oxalique. Celui-ci se dédouble en acide carbonique et acide formique, qui donne, avec la base, de l'eau et une formiamide substituée



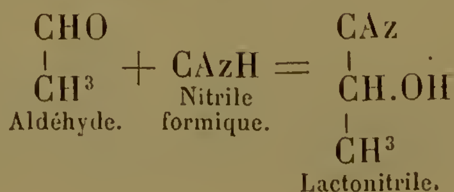
$$C^{10}H^7.AzH^2 + \begin{array}{c}CO.OH\\ |\\ CO.OH\end{array} = C^{10}H^7Az{<}^{CHO}_{H} + CO^2 + H^2O$$
Naphtylamine. Acide oxalique. Naphtylformiamide.

et cette formiamide perd de nouveau une molécule d'eau en donnant un nitrile.



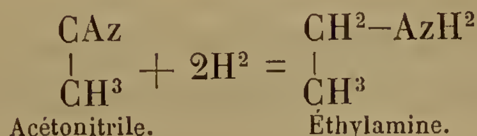
$$C^{10}H^7Az{<}^{CHO}_{H} = H^2O + C^{10}H^7 - CAz$$
Naphtylformiamide. Naphtionitrile.

190. — On obtient facilement les *nitriles alcools* en traitant les aldéhydes et les acétones par le nitrile formique ou acide cyanhydrique



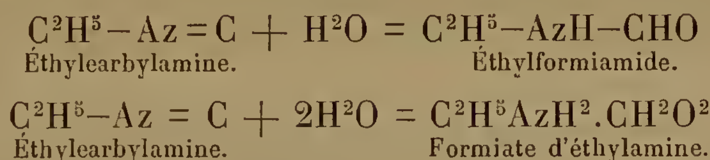
$$\begin{array}{c}CHO\\ |\\ CH^3\end{array} + CAzH = \begin{array}{c}CAz\\ |\\ CH.OH\\ |\\ CH^3\end{array}$$
Aldéhyde. Nitrile formique. Lactonitrile.

191. Carbylamines. — Nous avons admis dans les nitriles l'existence d'une triple liaison entre le carbone et l'azote; les réactions d'addition nous montrent en effet que le carbone et l'azote sont l'un et l'autre capables de fixer deux éléments monatomiques

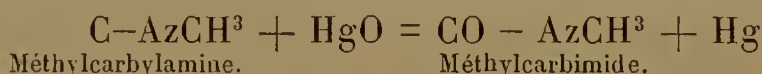


On connaît des isomères des nitriles où les produits d'addition se portent exclusivement sur le carbone, ce qui conduit à y admettre l'existence de deux affinités libres et à leur attribuer la formule R—Az=C=. Ces corps sont les carbylamines découvertes par A. Gautier (*Bull. Soc. Chim.* 8, p. 216) et décrites presque simultanément par Hofmann (*Bull. Soc. chim.* 8, p. 213).

L'hydratation transforme ces composés en dérivés de l'acide formique

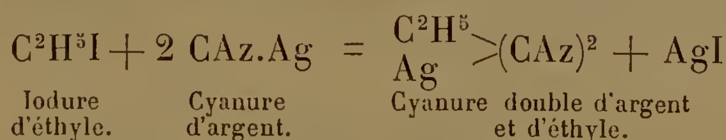


Les carbylamines fixent facilement l'oxygène et se convertissent en carbimides substituées

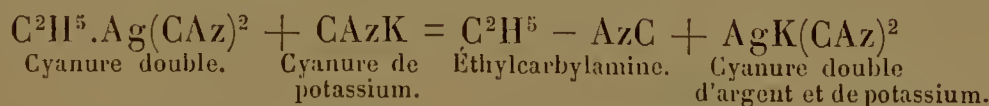


Elles ne donnent au contraire aucun produit d'addition avec l'hydrogène naissant ni avec les iodures alcooliques.

192. — On obtient les carbylamines en traitant un iodure alcoolique par le cyanure d'argent sec. Il se produit d'abord un cyanure double



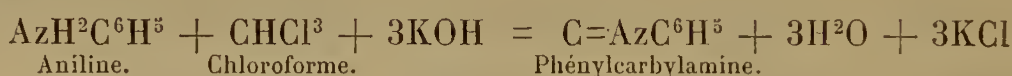
Le cyanure de potassium en solution concentrée détruit ce cyanure double en donnant une carbylamine.



Les cyanures autres que le cyanure d'argent fournissent dans les mêmes conditions un nitrile. Il est intéressant de rapprocher

cette réaction de celle des iodures alcooliques sur le nitrite d'argent qui donne, non pas un éther, mais un isomère, un dérivé nitré. Si l'on se rappelle d'autre part que l'azote peut former avec l'argent un amidure (AzH^2Ag?), on peut se demander si l'azote et l'argent n'ont pas une affinité spéciale l'un pour l'autre, et s'il ne faut pas attribuer au cyanure et au nitrite d'argent une formule analogue à celles des carbylamines et des dérivés nitrés, c'est-à-dire supposer l'argent attaché directement à l'azote.

Un autre mode de préparation des carbylamines consiste à faire réagir le chloroforme sur les amines en présence d'un excès de potasse.



$$\underset{\text{Aniline.}}{AzH^2C^6H^5} + \underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3} + 3KOH = \underset{\text{Phénylcarbylamine.}}{C{=}AzC^6H^5} + 3H^2O + 3KCl$$

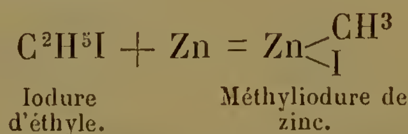
Ce mode de préparation ne réussit que dans la série aromatique.

COMPOSÉS ORGANO-MÉTALLIQUES.

193. — Il nous reste à parler d'un groupe de corps fort singuliers, que l'on peut considérer comme formés par l'union des métaux avec les radicaux alcooliques, et que l'on nomme composés organo-métalliques. Ils ont été découverts en 1859 par Frankland, et étudiés depuis par un grand nombre d'auteurs (Frankland, *Rép. Chim. pure*, 1859, p. 416. Cahours, *Ann. Chim. Phys.* (3) 58, p. 1).

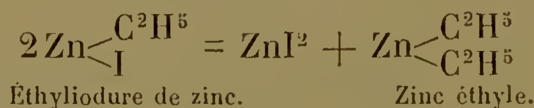
Ces composés offrent un grand nombre de types distincts, dépendant de l'atomicité du métal qui y entre. Nous allons indiquer en quelques mots les propriétés les plus saillantes des combinaisons les plus importantes avec les métaux di et triatomiques.

Les iodures alcooliques s'unissent avec les métaux diatomiques en donnant des sels doubles



$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + Zn = \underset{\text{Méthyliodure de zinc.}}{Zn{<}^{CH^3}_{I}}$$

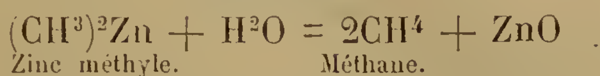
que la chaleur décompose aisément



$$\underset{\text{Éthyliodure de zinc.}}{2Zn{<}^{C^2H^5}_{I}} = ZnI^2 + \underset{\text{Zinc éthyle.}}{Zn{<}^{C^2H^5}_{C^2H^5}}$$

Ces composés sont généralement liquides, volatils, décomposés par l'eau et par l'oxygène de l'air avec d'autant plus d'énergie que

le métal est plus oxydable ; ainsi les composés renfermant du zinc prennent feu à l'air et sont immédiatement décomposés par l'eau,

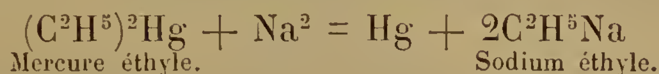


$$(CH^3)^2Zn + H^2O = 2CH^4 + ZnO$$

Zinc méthyle. Méthane.

tandis que ceux du mercure résistent à l'action de l'oxygène et ne sont attaqués par l'eau qu'à la température de l'ébullition.

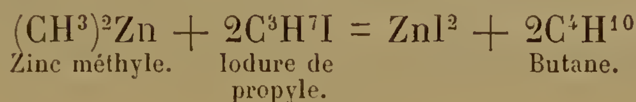
194. — Les métaux font facilement la double décomposition avec les composés organo-métalliques :



$$(C^2H^5)^2Hg + Na^2 = Hg + 2C^2H^5Na$$

Mercure éthyle. Sodium éthyle.

Ils réagissent également sur les chlorures alcooliques et acides, en remplaçant le chlore par un radical alcoolique

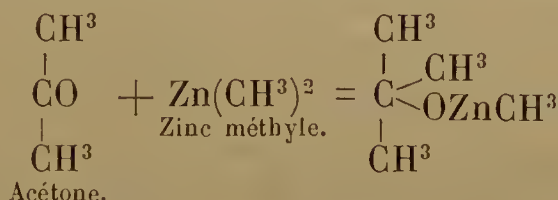


$$(CH^3)^2Zn + 2C^3H^7I = ZnI^2 + 2C^4H^{10}$$

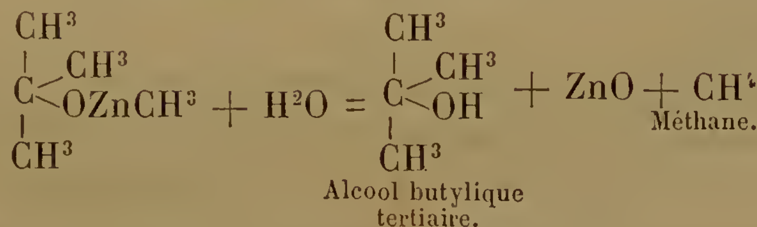
Zinc méthyle. Iodure de propyle. Butane.

Aussi sont-ils fréquemment utilisés dans les synthèses en chimie organique.

Ils se fixent sur les acétones en donnant un composé cristallisé que l'eau détruit en formant un alcool tertiaire

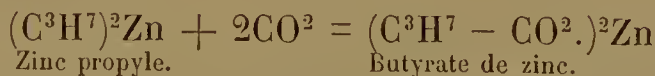


Acétone. Zinc méthyle.



Alcool butylique tertiaire. Méthane.

Enfin ils peuvent fixer l'acide carbonique en donnant un composé acide



$$(C^3H^7)^2Zn + 2CO^2 = (C^3H^7 - CO^2.)^2Zn$$

Zinc propyle. Butyrate de zinc.

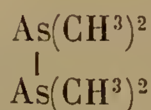
195. — Les composés correspondant aux métaux triatomiques sont beaucoup plus complexes. Les uns sont comparables aux précédents ; tel est le bismuthéthyle $Bi(C^2H^5)^3$; de tels composés peuvent encore s'adjoindre deux atomes de chlore ou de brome, ou un atome d'oxygène, l'élément triatomique devenant alors pentatomique. Mais ils peuvent former des dérivés contenant

deux ou quatre groupes alcooliques et un atome de chlore; tel est le chlorure de cacodyle



$Az(CH^3)^2Cl$

et le cacodyle lui-même



$As(CH^3)^2$
|
$As(CH^3)^2$

ainsi que des composés renfermant un seul groupe alcoolique pour deux atomes de chlore ou de brome.



$As(CH^3)Cl^2$

La complexité augmente donc très rapidement avec l'atomicité du métal. Chacun de ces corps a une allure particulière qui dépend surtout du métal qui entre dans leur composition, aussi ne peut-on indiquer en quelques mots leurs propriétés générales.

---

196. — Nous avons étudié successivement les noyaux et les groupes fonctionnels dont la réunion constitue la molécule des divers corps. Nous avons déduit leurs propriétés respectives de celles des composés les plus simples qui les renferment. Dans une même molécule, tous les atomes s'influencent réciproquement, et dans une molécule complexe, la nature du noyau modifie les propriétés des groupes fonctionnels; de même, l'introduction dans un composé, d'une nouvelle fonction, influe sur celles qui y existaient déjà.

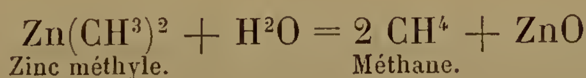
Si l'action réciproque des différentes parties de la molécule nous était connue, on pourrait, à l'inspection seule d'une formule, indiquer les propriétés physiques et chimiques du composé qui y correspond, et la chimie deviendrait une science mathématique où l'observation n'aurait qu'à confirmer les prévisions du calcul. Mais cette influence réciproque des différentes parties de la molécule est à peine soupçonnée; et c'est surtout dans les corps complexes, où les groupes fonctionnels sont nombreux, où les atomes de carbone du noyau offrent des liaisons complexes, que nous trouverons quelque divergence entre les propriétés des corps et celles des groupes qu'ils renferment. Malgré tout, les formules de constitution, déduites des principales réactions, ont l'avantage incontestable de les résumer et de les rappeler par un schéma clair et concis.

CHAPITRE I

MÉTHANE (CH^4), OU GAZ DES MARAIS

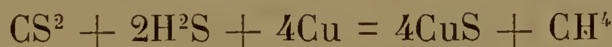
197. — Le seul hydrocarbure qui ne renferme qu'un seul atome de carbone a reçu successivement les noms de *gaz des marais, hydrogène protocarboné, hydrure de méthyle, formène et méthane*. C'est ce dernier que nous adopterons.

Modes de formation. — Le méthane s'obtient dans l'action de l'eau sur le zinc méthyle.



$$\underset{\text{Zinc méthyle.}}{Zn(CH^3)^2} + H^2O = 2\ \underset{\text{Méthane.}}{CH^4} + ZnO$$

Il se produit encore lorsque l'on traite un mélange d'hydrogène sulfuré et de vapeurs de sulfure de carbone par le cuivre chauffé au rouge.



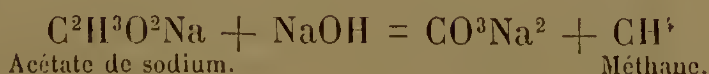
$$CS^2 + 2H^2S + 4Cu = 4CuS + CH^4$$

Il prend naissance dans l'électrolyse de l'acide acétique, dans la décomposition pyrogénée d'un grand nombre de substances organiques. Aussi le rencontre-t-on dans le gaz d'éclairage.

Les détritus végétaux en dégagent en vertu d'une fermentation spéciale, et c'est là l'origine du gaz qui se dégage dans les marais et dans les houillères.

Pour recueillir celui qui se dégage des marais, on remplit d'eau un flacon, on le retourne et on y adapte un entonnoir ; puis on remue la vase. Le gaz qui se dégage remplit rapidement le flacon. Il est habituellement mélangé d'un peu de gaz carbonique.

198. Préparation. — Pour obtenir le méthane pur, on utilise la décomposition des acétates par la chaleur en présence d'un excès d'alcali.



$$\underset{\text{Acétate de sodium.}}{C^2H^3O^2Na} + NaOH = CO^3Na^2 + \underset{\text{Méthane.}}{CH^4}$$

On introduit dans une cornue de l'acétate de sodium sec mélangé avec le double de son poids de chaux sodée; on adapte le

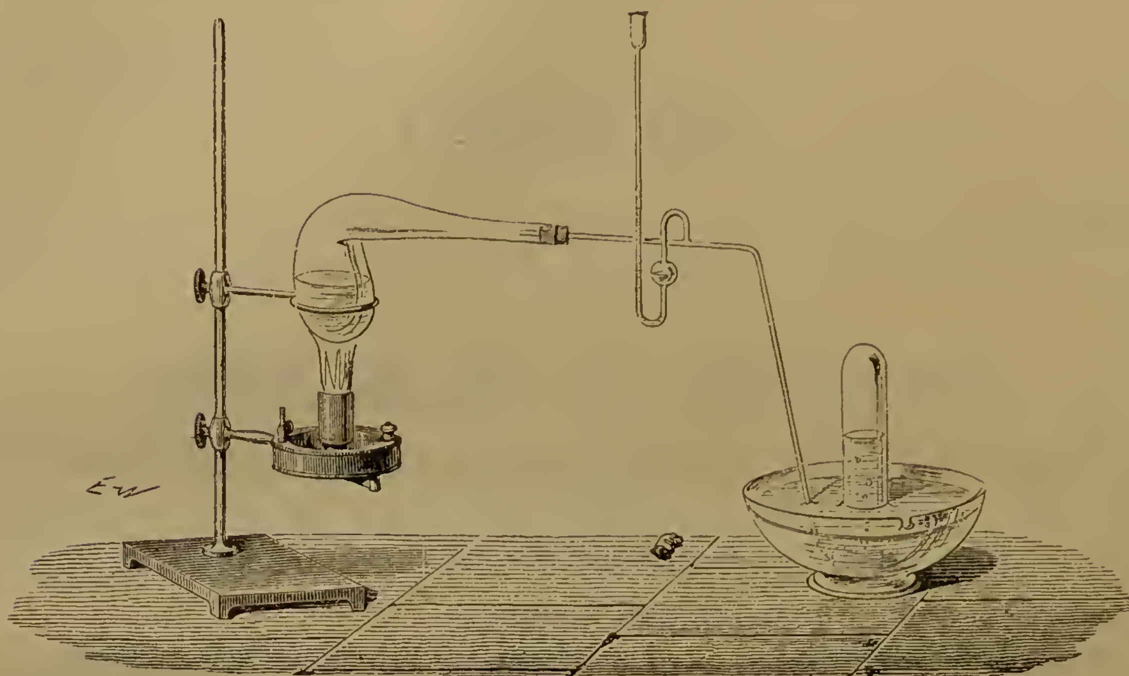


Fig. 24.

tube de dégagement, on chauffe et on recueille le gaz sur l'eau. On emploie de préférence la chaux sodée, parce qu'elle attaque moins rapidement le verre.

199. Propriétés. — Le méthane est un gaz incolore et inodore; sa densité est 0,559. Il est très peu soluble dans l'eau, un peu plus soluble dans l'alcool. Soumis à une pression considérable dans l'appareil Cailletet (voir t. I, § 22) il se liquéfie sous l'influence du froid produit par la détente brusque.

Le gaz des marais est un corps saturé; il ne peut donc former de produits d'addition; aussi la plupart des réactifs sont sans action sur lui. Cependant le chlore et le brome l'attaquent facilement. Il convient d'opérer à la lumière diffuse, l'action du chlore au soleil étant souvent accompagnée d'une violente explosion; aussi est-il bon de diluer le méthane dans son volume d'acide carbonique avant de faire agir sur lui ce réactif. Le chlore se substitue atome pour atome à l'hydrogène du méthane en donnant la série suivante :

CH^3Cl...	Méthane monochloré ou chlorure de méthyle.
CH^2Cl^2..	Méthane dichloré ou chlorure de méthylène.
$CHCl^3$...	Méthane trichloré ou chloroforme.
CCl^4....	Méthane perchloré ou perchlorure de carbone.

Il s'unit à l'oxygène en présence d'un corps incandescent, et exige pour sa combustion complète deux volumes d'oxygène.



$$CH^4 + 2O^2 = CO^2 + 2H^2O$$

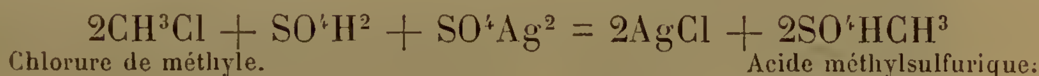
Cette combustion, effectuée dans un eudiomètre, détermine une très forte explosion qui amène fréquemment la rupture de l'appareil. Elle s'exécute au contraire lentement et sans danger en présence d'une spirale de palladium maintenue incandescente par un courant électrique (Coquillon).

Le méthane se dégage fréquemment dans les houillères où il se mélange à l'air en constituant le *feu grisou*. C'est contre lui que Davy a inventé la lampe de sûreté qui porte son nom (voir t. I, p. 165).

Malgré l'emploi de cet appareil, la présence du grisou est un danger continuel pour les mineurs, et dès que l'analyse de l'air révèle la présence d'une proportion notable de ce gaz, on doit renouveler l'air des galeries au moyen de ventilateurs.

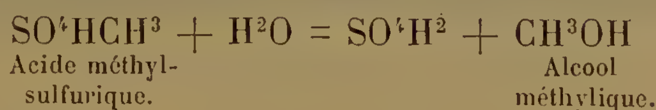
ALCOOL MÉTHYLIQUE $CH^3.OH$

200. — On peut rattacher l'alcool méthylique au méthane par la réaction suivante. L'action du chlore sur le méthane fournit entre autres produits le chlorure de méthyle. Celui-ci échange son chlore contre un groupe SO^3H quand on le fait bouillir avec du sulfate d'argent et de l'acide sulfurique



$$\underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{2CH^3Cl} + SO^4H^2 + SO^4Ag^2 = 2AgCl + \underset{\text{Acide méthylsulfurique.}}{2SO^4HCH^3}$$

et l'acide méthylsulfurique se dédouble, par l'ébullition avec l'eau, en acide sulfurique et alcool méthylique.



$$\underset{\text{Acide méthyl-sulfurique.}}{SO^4HCH^3} + H^2O = SO^4H^2 + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{CH^3OH}$$

L'alcool méthylique se rencontre dans la nature à l'état d'éthers. Ainsi l'*essence de Gaultheria* est du salicylate de méthyle ; l'acide *anisique*, l'*eugénol*, la *cocaïne*, peuvent être envisagés comme de véritables éthers méthyliques.

201. **Préparation**. — Taylor indiqua, dès 1812, que les produits aqueux de la distillation sèche du bois renferment une substance volatile et inflammable qu'il appela *esprit pyroligneux*.

Dumas et Péligot l'étudièrent en 1833 et lui donnèrent le nom d'alcool méthylique.

Dans les pays forestiers où le bois est à bon marché, on prépare l'esprit de bois de la façon suivante :

Des menues branches sont introduites dans de grands cylindres en tôle dont la partie antérieure est munie d'un tube de dégagement et d'appareils condensateurs qui permettent de recueillir les gaz et les vapeurs. Le gaz est employé pour l'éclairage dans certaines villes, plus généralement il est ramené dans le foyer qui chauffe les cylindres et sert ainsi de combustible.

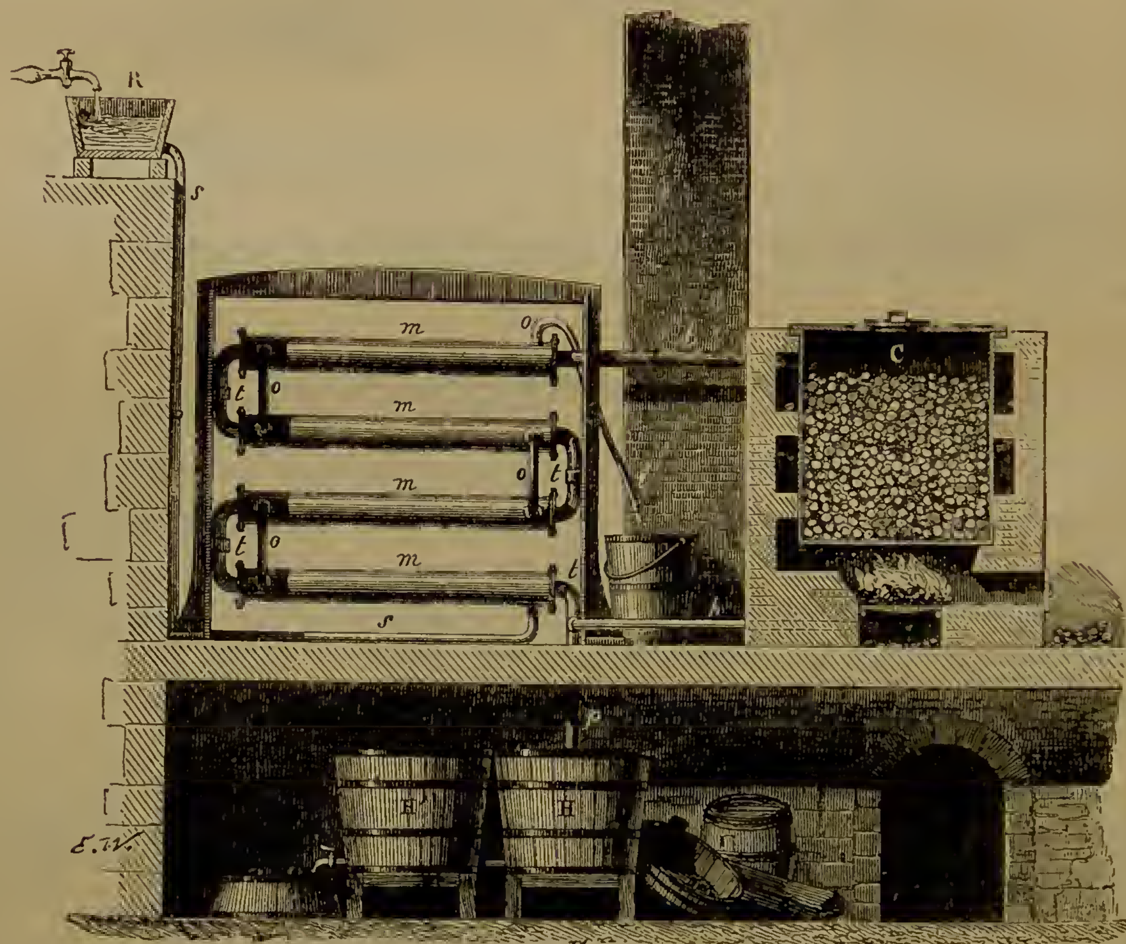


Fig. 25. — Distillation du bois.

Les parties liquides sont formées d'un mélange de goudrons et d'un liquide aqueux renfermant environ 1 pour 100 d'alcool méthylique, 0,5 pour 100 d'acide acétique et 2 pour 100 d'acétone. La partie aqueuse est décantée, distillée de façon à ne recueillir que le premier dixième, puis saturée par la chaux qui transforme l'acide acétique en acétate de calcium ; enfin on la distille à plusieurs reprises sur la chaux vive.

Toutes ces distillations s'effectuent dans des alambics chauffés soit au bain-marie, soit dans un courant de vapeur.

L'esprit de bois ainsi obtenu est livré au commerce; il est encore très impur et renferme, outre l'alcool méthylique, de l'acétone, de l'acétate de méthyle, du diméthylacétal, des ammoniaques composées, des bases pyridiques, etc. Ces substances ne peuvent être entièrement séparées par distillation fractionnée, et quand on veut obtenir de l'alcool méthylique pur, il convient d'opérer de la façon suivante :

L'esprit de bois est agité avec une petite quantité d'acide sulfurique qui retient les matières ammoniacales, puis rectifié. On le mélange alors avec une partie d'acide sulfurique et on verse le

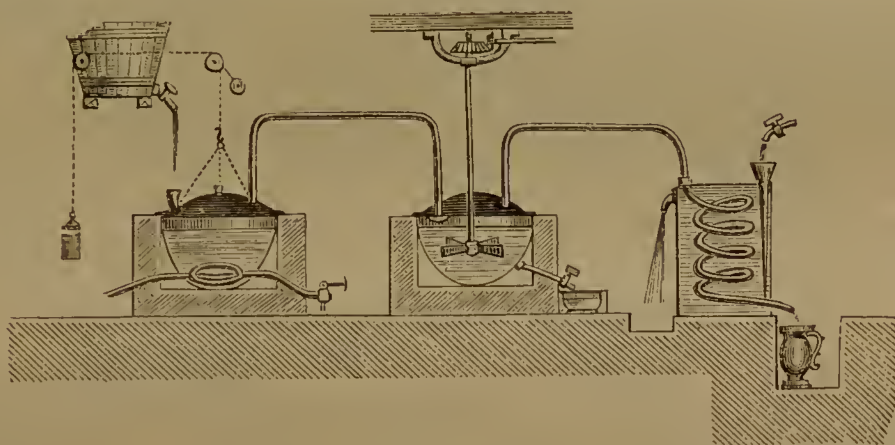
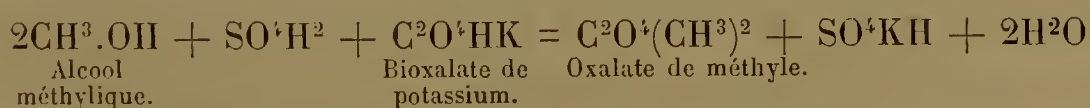


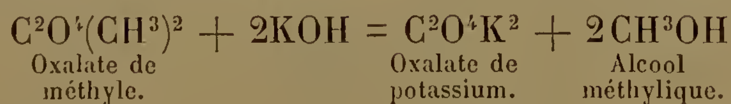
Fig. 26. — Distillation de l'esprit de bois.

mélange refroidi sur deux parties de bioxalate de potassium, puis on distille. Il se produit de l'oxalate de méthyle d'après l'équation



$$2CH^3.OH + SO^4H^2 + C^2O^4HK = C^2O^4(CH^3)^2 + SO^4KH + 2H^2O$$

Cet oxalate de méthyle est solide et peut facilement être purifié par compression ou par essorage. Il régénère l'alcool méthylique parfaitement pur quand on le chauffe avec de la potasse.



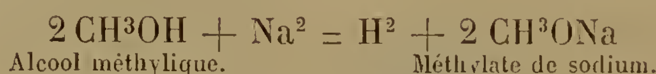
$$C^2O^4(CH^3)^2 + 2KOH = C^2O^4K^2 + 2CH^3OH$$

202. Propriétés. — L'alcool méthylique est un liquide incolore, limpide, possédant une odeur rappelant celle de l'alcool. Il bout à 66°. Sa densité est 0,798 à 0°. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il dissout facilement l'iode, le phosphore, les huiles et les essences.

L'alcool méthylique donne avec la baryte une combinaison

cristalline ayant pour formule $2\,CH^4O,\ BaO$, que l'eau détruit facilement. Il dissout de même le chlorure de calcium sec et, par refroidissement, on obtient des tables hexagonales renfermant $CaCl^2,4CH^4O$. Elles ne sont pas décomposées à 100°, mais le sont facilement quand on les distille avec l'eau. On utilise souvent la formation de ce composé pour séparer l'alcool méthylique de l'acétone qui l'accompagne dans l'esprit de bois brut.

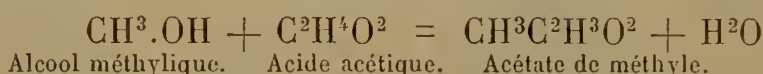
Le potassium et le sodium se dissolvent dans l'alcool méthylique avec dégagement d'hydrogène et donnent des méthylates facilement cristallisables.



$$2\,CH^3OH + Na^2 = H^2 + 2\,CH^3ONa$$

Alcool méthylique. — Méthylate de sodium.

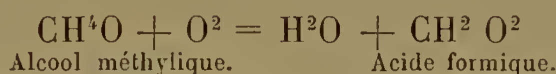
Les acides, leurs anhydrides et leurs chlorures, transforment facilement l'alcool méthylique en éthers :



$$CH^3.OH + C^2H^4O^2 = CH^3C^2H^3O^2 + H^2O$$

Alcool méthylique. — Acide acétique. — Acétate de méthyle.

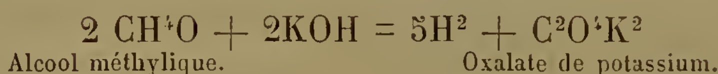
Les oxydants énergiques convertissent l'alcool méthylique en acide formique.



$$CH^4O + O^2 = H^2O + CH^2\,O^2$$

Alcool méthylique. — Acide formique.

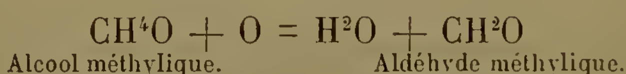
L'hydrate de potassium le détruit à chaud ; il se produit en même temps de l'oxalate et de l'hydrogène.



$$2\,CH^4O + 2KOH = 5H^2 + C^2O^4K^2$$

Alcool méthylique. — Oxalate de potassium.

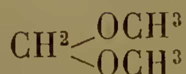
L'oxydation lente d'un mélange d'air et de vapeurs d'alcool méthylique arrivant au contact d'une spirale de platine incandescente donne l'aldéhyde méthylique



$$CH^4O + O = H^2O + CH^2O$$

Alcool méthylique. — Aldéhyde méthylique.

On obtient encore celle-ci ou plutôt son éther méthylique, le *méthylal*



$$CH^2{<}^{OCH^3}_{OCH^3}$$

en distillant l'esprit de bois avec l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse.

L'alcool méthylique *pur* ne fournit pas de chloroforme en présence du chlorure de chaux et de la chaux. Celui que l'on a rencontré dans ces conditions provenait d'une petite quantité d'acétone mélangée à l'alcool méthylique.

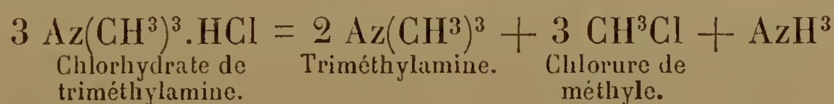
Usages. — L'alcool méthylique, n'étant pas soumis aux droits élevés de l'alcool ordinaire, est substitué à celui-ci comme combustible ou comme dissolvant. Il sert notamment à la préparation des vernis.

Lorsque l'on veut doser l'alcool méthylique dans les esprits de bois du commerce, on le convertit en iodure.

CHLORURE DE MÉTHYLE CH^3Cl

203. — Le chlorure de méthyle peut être obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool méthylique, et dans les laboratoires, c'est encore ainsi que l'on opère. On fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans un mélange de deux parties d'alcool méthylique et 1 partie de chlorure de zinc chauffé à 50°. Le gaz qui se dégage est lavé dans une petite quantité d'eau, séché sur le chlorure de calcium et recueilli sur le mercure.

On prépare aujourd'hui de grandes quantités de chlorure de méthyle en décomposant par la chaleur le chlorhydrate de triméthylamine provenant des vinasses de betteraves.



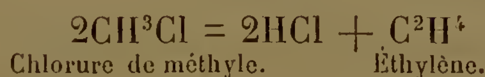
$$3\ Az(CH^3)^3.HCl = 2\ Az(CH^3)^3 + 3\ CH^3Cl + AzH^3$$

Chlorhydrate de triméthylamine. — Triméthylamine. — Chlorure de méthyle.

Les gaz qui se dégagent sont lavés à l'acide chlorhydrique faible pour retenir l'ammoniaque et la triméthylamine, puis comprimés dans de grands cylindres où ils se liquéfient. Le chlorure de méthyle liquide est livré au commerce dans de grands cylindres en cuivre, ou dans des bouteilles en verre analogue aux siphons d'eau de Seltz (Vincent).

C'est un liquide incolore, bouillant à — 28° sous la pression de 760 millimètres. Sa tension de vapeur est de $3^m,67$ à + 20°. Sa densité à 0° est 0,952 ; à l'état gazeux sa densité est 1,736. L'eau en dissout 3 fois, l'acide acétique cristallisable 40 fois son volume.

Lorsqu'on le dirige à travers un tube chauffé au rouge, il se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'éthylène



$$2CH^3Cl = 2HCl + C^2H^4$$

Chlorure de méthyle. — Éthylène.

La potasse aqueuse le transforme lentement à 100° en alcool méthylique.

204. Usages. — Depuis que l'on est arrivé à préparer industriellement le chlorure de méthyle liquide, on lui a trouvé de

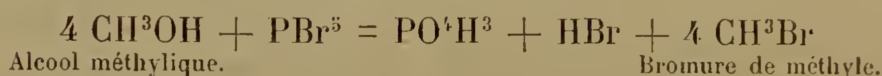
nombreuses applications. On s'en sert comme réfrigérant pour obtenir des températures très basses. En activant son évaporation par un courant d'air, on peut abaisser la température à — 55°; on arrive à une température encore beaucoup plus basse en le faisant vaporiser dans le vide.

Le chlorure de méthyle est souvent employé en chimie pour introduire le groupe méthyle dans un composé. Il sert ainsi à la préparation des méthylanilines, du vert méthyle, etc. Souvent dans les laboratoires on lui préfère l'iodure de méthyle pour cet usage.

En médecine, on utilise ses propriétés réfrigérantes.

BROMURE DE MÉTHYLE CH^3Br

205. — On obtient le bromure de méthyle en mettant l'alcool méthylique en présence de bromure de phosphore.



$$\underset{\text{Alcool méthylique.}}{4\,CH^3OH} + PBr^5 = PO^4H^3 + HBr + \underset{\text{Bromure de méthyle.}}{4\,CH^3Br}$$

On peut aussi faire réagir le phosphore sur le brome en présence d'alcool méthylique; voici comment il convient d'opérer. Dans un ballon, placé au bain-marie et surmonté d'un tube à brome et d'un réfrigérant ascendant, on introduit 100 parties

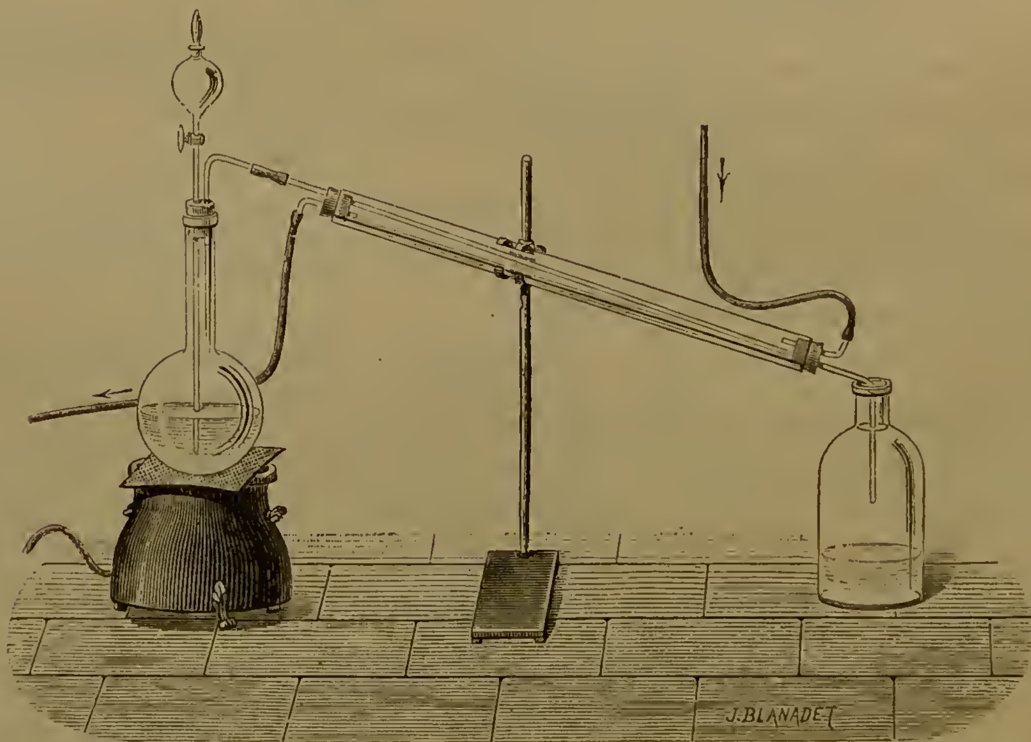


Fig. 27.

d'alcool méthylique bien desséché et 7 parties de phosphore. On porte à l'ébullition et on fait tomber très lentement 50 parties de

brome, en attendant que le mélange soit décoloré avant d'ajouter une nouvelle portion. Le bromure de méthyle traverse le réfrigérant ascendant et vient se condenser dans un ballon refroidi placé à la suite. Pour l'obtenir pur, on le lave à l'eau, on le sèche et on le rectifie de nouveau.

Le bromure de méthyle est un liquide incolore, ayant une odeur alliacée, bouillant à +13°. Il est peu soluble dans l'eau. Sa densité à 0° est 1,664 (I. Pierre).

IODURE DE MÉTHYLE CH^3I

206. — Pour le préparer, on dissout 1000 grammes d'iode dans 500 grammes d'alcool méthylique, et on ajoute peu à peu et en refroidissant 60 grammes de phosphore. Quand l'iode a disparu, on distille et on ajoute de l'eau au produit distillé. Il se sépare une couche insoluble que l'on sèche sur le chlorure de calcium et que l'on rectifie (Dumas et Peligot).

On peut encore saturer l'alcool méthylique d'acide chlorhydrique et le distiller avec son poids d'iodure de potassium (Wanklyn).

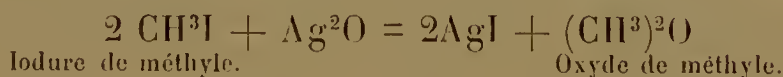
L'iodure de méthyle est un liquide incolore quand il est récemment préparé, se colorant à l'air et à la lumière. Il bout à 44°. Sa densité est de 2,2 à 0°. Il se prête fort bien aux doubles réactions, échangeant l'iode contre d'autres éléments ou radicaux. Aussi est-il fréquemment employé dans les synthèses de la chimie organique.

FLUORURE DE MÉTHYLE (CH^3Fl)

On l'obtient en traitant l'acide méthylsulfurique par le fluorure de potassium. C'est un gaz incolore, que l'on peut recueillir sur l'eau, dans laquelle il est peu soluble. Il a une odeur agréable et éthérée (Dumas et Peligot).

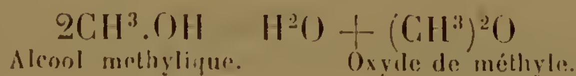
OXYDE DE MÉTHYLE $(CH^3)^2O$

207. — L'oxyde de méthyle peut être préparé en traitant l'iodure de méthyle par l'oxyde d'argent (Würtz)



$$\underset{\text{Iodure de méthyle.}}{2\,CH^3I} + Ag^2O = 2AgI + \underset{\text{Oxyde de méthyle.}}{(CH^3)^2O}$$

mais il est plus commode de déshydrater l'alcool méthylique par l'acide sulfurique ou l'acide borique



$$\underset{\text{Alcool méthylique.}}{2CH^3.OH} \quad H^2O + \underset{\text{Oxyde de méthyle.}}{(CH^3)^2O}$$

Il convient de distiller l'alcool méthylique avec quatre fois son poids d'acide sulfurique concentré, et de laver le gaz qui se dégage dans une solution de potasse caustique qui absorbe un peu de gaz sulfureux et carbonique.

L'oxyde de méthyle est un gaz incolore, soluble dans 37 volumes d'eau à 18°, très soluble dans l'alcool méthylique et dans l'acide sulfurique. Il se condense en un liquide incolore bouillant à — 21°.

Il s'unit au chlorure de méthyle, en formant une combinaison moléculaire $(CH^3)^3OCl$ qui se dissocie facilement (Friedel).

Il est très vivement attaqué par le chlore qui se substitue à l'hydrogène, comme il le fait pour le méthane, en donnant la série suivante :

C^2H^6O	Oxyde de méthyle.
$C^2H^4Cl^2O$	Oxyde de méthyle bichloré.
$C^2H^2Cl^4O$	Oxyde de méthyle tétrachloré.
C^2Cl^6O	Oxyde de méthyle perchloré.

NITRITE DE MÉTHYLE

208. — Le nitrite de méthyle se prépare en chauffant un mélange d'alcool méthylique et d'acide nitrique avec un corps réducteur tel que le cuivre métallique ou l'acide arsénieux. On peut encore chauffer de l'alcool méthylique avec du nitrite d'amyle.

Le nitrite de méthyle est un gaz, condensable en un liquide bouillant à — 12°. Sa densité à l'état liquide est 0,991.

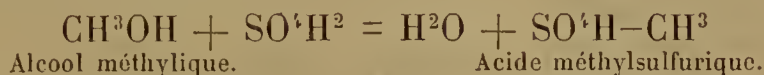
AZOTATE DE MÉTHYLE (AzO^3CH^3)

209. — On le prépare en mettant dans une cornue 50 parties de nitrate de potassium, et versant un mélange refroidi de 100 parties d'acide sulfurique et 50 parties d'esprit de bois. La masse s'échauffe peu à peu, et le nitrate de méthyle vient se condenser dans le récipient. On le rectifie sur le chlorure de calcium. C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Sa densité est 1,182 à 0°. Il bout à 66°. Il importe de le distiller toujours au bain-marie, car il détone avec violence lorsque l'on surchauffe sa vapeur vers 150° (Dumas et Peligot).

Le nitrate de méthyle a été employé pour la préparation du vert méthyle. Son usage a été abandonné à la suite d'une explosion formidable qu'il occasionna à Saint-Denis.

ACIDE MÉTHYLSULFURIQUE ($CH^3—SO^4H$)

210. — Un mélange d'esprit de bois avec le double de son poids d'acide sulfurique concentré s'échauffe fortement; il se forme de l'acide méthylsulfurique qui cristallise quelquefois par refroidissement (Dumas et Peligot)



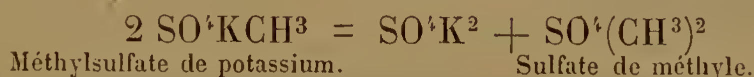
$$\underset{\text{Alcool méthylique.}}{CH^3OH} + SO^4H^2 = H^2O + \underset{\text{Acide méthylsulfurique.}}{SO^4H-CH^3}$$

Pour isoler cet acide, on étend d'eau le mélange précédent, et on sature par le carbonate de baryum. On filtre pour séparer le sulfate de baryum insoluble du méthylsulfate qui est soluble, et on évapore la liqueur dans le vide. Il se dépose de belles lames incolores ayant pour formule $(CH^3SO^4)^2Ba,2H^2O$.

Ce sel sert à préparer par double décomposition avec les divers sulfates tous les autres méthylsulfates et l'acide méthylsulfurique lui-même. Tous ces sels sont solubles et déliquescents. L'ébullition décompose facilement leur solution en acide sulfurique et alcool méthylique.

SULFATE DE MÉTHYLE $SO^4(CH^3)^2$

211. — Ce composé s'obtient par la distillation sèche des méthylsulfates :

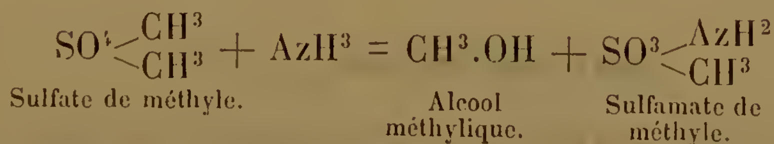


$$\underset{\text{Méthylsulfate de potassium.}}{2\ SO^4KCH^3} = SO^4K^2 + \underset{\text{Sulfate de méthyle.}}{SO^4(CH^3)^2}$$

On peut le préparer plus facilement en distillant de l'esprit de bois avec 8 à 10 fois son poids d'acide sulfurique.

C'est un liquide incolore, bouillant à 188°, d'une odeur désagréable. Il est neutre au papier et ne peut former de sels. Les bases et même l'eau le décomposent en alcool méthylique et acide méthylsulfurique.

L'ammoniaque le convertit de même en alcool méthylique et sulfamate de méthyle



$$\underset{\text{Sulfate de méthyle.}}{SO^4{<}^{CH^3}_{CH^3}} + AzH^3 = \underset{\text{Alcool méthylique.}}{CH^3.OH} + \underset{\text{Sulfamate de méthyle.}}{SO^3{<}^{AzH^2}_{CH^3}}$$

SULFHYDRATE DE MÉTHYLE ($CH^3.SH$)

212. — Ce corps, que l'on appelle encore *mercaptan méthylique*, peut être envisagé comme de l'alcool méthylique dont l'oxygène

est remplacé par du soufre. On l'obtient en distillant du méthylsulfate de calcium avec du sulfhydrate de potassium :



$$(SO^4CH^3)^2Ca + 2\ KSH = SO^4K^2 + SO^4Ca + 2\ CH^3.SH$$

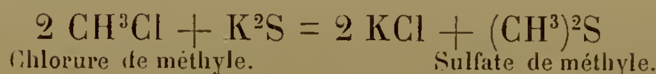
Méthylsulfate de calcium. Sulfhydrate de méthyle.

Le liquide distillé est lavé à l'eau froide, séché sur le chlorure de calcium, puis rectifié.

Il constitue un liquide incolore, d'une odeur très désagréable, bouillant à +21°. Il s'unit avec l'oxyde mercurique et donne une combinaison $(CH^3S)^2Hg$, qui se dépose de sa solution alcoolique en lamelles incolores.

SULFURE DE MÉTHYLE $CH^3—S—CH^3$

213. — Pour préparer ce composé, on sature de chlorure de méthyle une solution alcoolique de sulfure de potassium. Par double décomposition, il se produit du sulfure de méthyle :



$$2\ CH^3Cl + K^2S = 2\ KCl + (CH^3)^2S$$

Chlorure de méthyle. Sulfate de méthyle.

On distille, on le lave, on le sèche et on le rectifie. C'est un liquide incolore, d'odeur très désagréable, bouillant à 41°. Sa densité à 0° est 0,8435. Le chlore l'attaque vivement en donnant des produits de substitution.

SÉLÉNIURE DE MÉTHYLE $(CH^3)^2Se$

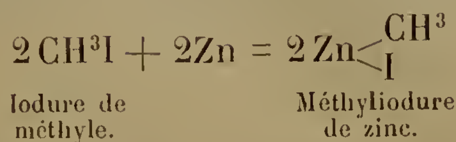
On l'obtient en faisant réagir le séléniure de phosphore sur un mélange de potasse caustique et de sulfométhylate de potassium. C'est un liquide incolore, bouillant à 58° ; il est plus lourd que l'eau qui le décompose avec dépôt de sélénium. A l'inverse des composés précédents, il peut fixer une molécule de brome. Le bromure $(CH^3)^2SeBr^2$ qui en résulte cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 82°.

ZINC MÉTHYLE $(Zn\ CH^3)^2$

214. — Le zinc méthyle est fréquemment employé en chimie pour introduire un groupe CH^3 dans un composé. Sa préparation est délicate, aussi la décrirons-nous avec quelque détail.

Frankland l'a obtenu le premier en chauffant en tubes scellés de l'iodure de méthyle avec de la grenaille de zinc.

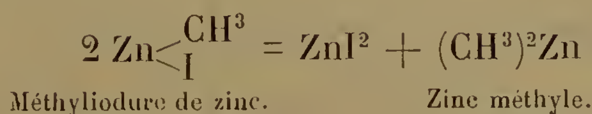
La réaction se passe en deux temps, d'après les équations :



$$2\,CH^3I + 2Zn = 2\,Zn{<}^{CH^3}_{I}$$

Iodure de méthyle. — Méthyliodure de zinc.

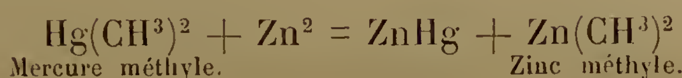
Les cristaux de méthyliodure de zinc ainsi formés se dédoublent à la distillation d'après l'équation :



$$2\,Zn{<}^{CH^3}_{I} = ZnI^2 + (CH^3)^2Zn$$

Méthyliodure de zinc. — Zinc méthyle.

On peut encore l'obtenir en faisant réagir le zinc sur le mercure méthyle :



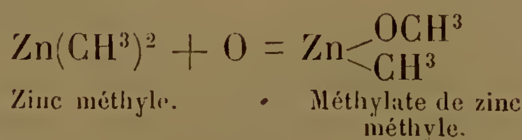
$$Hg(CH^3)^2 + Zn^2 = ZnHg + Zn(CH^3)^2$$

Mercure méthyle. — Zinc méthyle.

Pour en préparer de grandes quantités, on introduit dans des tubes épais de la fine tournure de zinc contenant environ $\frac{1}{10}$ d'alliage zinc sodium (voir zinc éthyle, § 386), on y verse l'iodure de méthyle bien sec. Au bout d'une heure environ, on ferme les tubes, on chauffe une demi-heure au bain-marie, on ouvre de nouveau les tubes pour laisser dégager le méthane et le diméthyle qui prennent naissance dans des réactions secondaires; puis on les referme, on chauffe encore 4 heures au bain-marie, et on distille le contenu des tubes dans un courant de gaz d'éclairage séché avec soin.

Le zinc méthyle parfaitement pur bout à 46°. Sa densité est 1,386 à 10°. Il se décompose à 270° en zinc et hydrocarbures, et prend feu spontanément au contact de l'air.

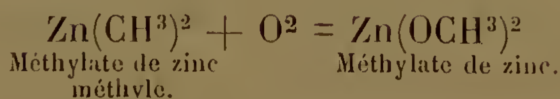
Lorsque l'on fait agir l'oxygène sur une solution éthérée de zinc méthyle, il se forme d'abord du méthylate de zinc méthyle :



$$Zn(CH^3)^2 + O = Zn{<}^{OCH^3}_{CH^3}$$

Zinc méthyle. — Méthylate de zinc méthyle.

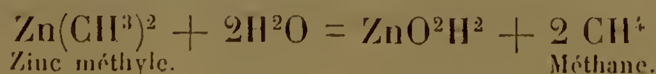
puis du méthylate de zinc :



$$Zn(CH^3)^2 + O^2 = Zn(OCH^3)^2$$

Méthylate de zinc méthyle. — Méthylate de zinc.

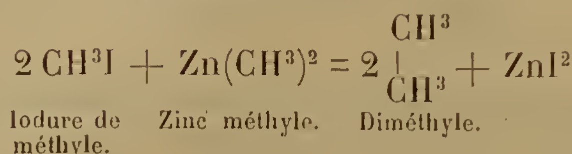
L'eau le décompose en donnant du méthane :



$$Zn(CH^3)^2 + 2H^2O = ZnO^2H^2 + 2\,CH^4$$

Zinc méthyle. — Méthane.

Il réagit avec facilité sur les iodures alcooliques, en remplaçant l'iode par un groupe méthyle. Ainsi, avec l'iodure de méthyle, on obtient le diméthyle C^2H^6 ou *éthane*



$$2\,CH^3I + Zn(CH^3)^2 = 2\,\begin{array}{c}CH^3\\|\\CH^3\end{array} + ZnI^2$$

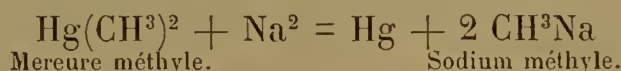
Iodure de méthyle. Zinc méthyle. Diméthyle.

MERCURE MÉTHYLE $(Hg(CH^3)^2$

215. — Le mercure méthyle s'obtient comme le composé éthylique correspondant (voir § 388) en traitant l'iodure de méthyle par un amalgame de sodium à 0,2 p. 100. C'est un composé beaucoup plus stable que le zinc méthyle : il n'est altéré ni par l'air ni par l'eau, aussi serait-il beaucoup plus maniable, s'il n'était si vénéneux.

C'est un liquide incolore, très réfringent, d'odeur désagréable; il bout à 93-96°. Sa densité est 0,3069. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

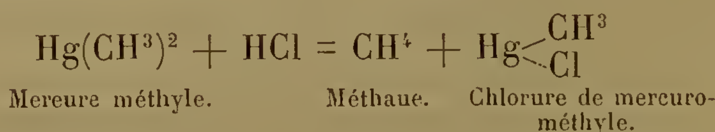
L'oxygène, le chlore sont sans action sur lui, mais il échange facilement le mercure contre du zinc, du plomb, du sodium, etc., lorsque l'on le traite par ces métaux :



$$Hg(CH^3)^2 + Na^2 = Hg + 2\,CH^3Na$$

Mercure méthyle. Sodium méthyle.

Les acides déplacent un des groupes méthyle, en donnant du méthane et un composé mercurométhylique :



$$Hg(CH^3)^2 + HCl = CH^4 + Hg\begin{smallmatrix}< CH^3\\< Cl\end{smallmatrix}$$

Mercure méthyle. Méthane. Chlorure de mercurométhyle.

Ces derniers peuvent être obtenus plus simplement; ainsi l'iodure de méthyle absorbe peu à peu le mercure et se transforme en une masse cristalline d'iodure de mercurométhyle, que l'on purifie en le faisant cristalliser dans l'éther.

Il se présente en paillettes incolores, fusibles à 143°, sublimables, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, et permettant d'obtenir les autres sels de mercurométhyle par double décomposition. Avec l'oxyde d'argent, il fournit un hydrate $Hg\begin{smallmatrix}< CH^3\\< OH\end{smallmatrix}$ qui est une véritable base, alcaline au papier de tournesol, et neutralisant les acides.

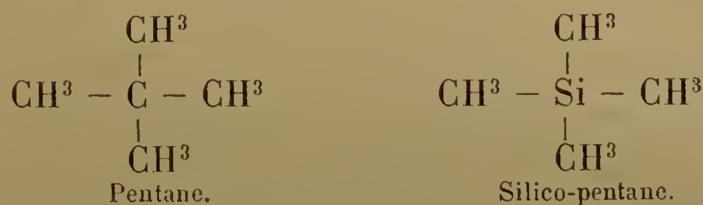
SILICIUM MÉTHYLE $Si(CH^3)^4$

216. — Le silicium méthyle s'obtient en faisant réagir le chlorure de silicium $SiCl^4$ sur le zinc méthyle (Friedel et Crafts)



$$SiCl^4 + 2Zn(CH^3)^2 = 2ZnCl^2 + Si(CH^3)^4$$

C'est un liquide incolore, bouillant à 30°, plus léger que l'eau. L'analogie qui existe entre le silicium et le carbone, permet de l'envisager comme du pentane C^5H^{12}, dont un atome de carbone serait remplacé par un atome de silicium



Pentane. Silico-pentane.

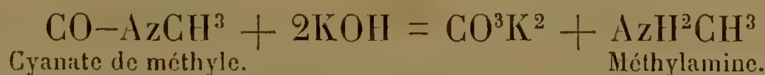
De là le nom de *silico-pentane* que l'on lui a donné.

MÉTHYLAMINES

L'ammoniaque AzH^3 peut donner naissance à trois ammoniaques composées, par remplacement successif de ses trois atomes d'hydrogène par des groupes méthyle ; ce sont la *mono*, la *di* et la *triméthylamine*. Enfin au chlorure d'ammonium AzH^4Cl correspond un chlorure $Az(CH^3)^4Cl$, chlorure de *tétraméthylammonium;* nous décrirons rapidement ces quatre composés.

MÉTHYLAMINE (AzH^2CH^3)

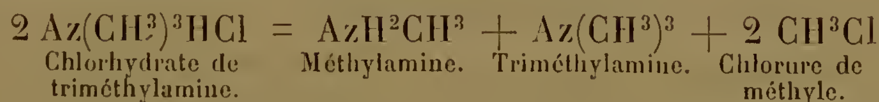
217. — La méthylamine peut s'obtenir parfaitement pure, en décomposant le cyanate de méthyle par la potasse caustique



$$CO{-}AzCH^3 + 2KOH = CO^3K^2 + AzH^2CH^3$$

Cyanate de méthyle. Méthylamine.

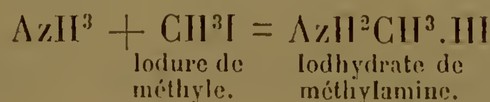
On peut la préparer en plus grande quantité en chauffant vers 300° le chlorhydrate de triméthylamine



$$2\,Az(CH^3)^3HCl = AzH^2CH^3 + Az(CH^3)^3 + 2\,CH^3Cl$$

Chlorhydrate de triméthylamine. Méthylamine. Triméthylamine. Chlorure de méthyle.

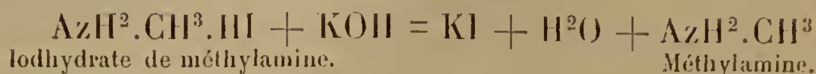
Enfin on l'obtient, mélangée de di et de triméthylamines en chauffant en vase clos de l'iodure de méthyle et de l'ammoniaque



$$AzH^3 + CH^3I = AzH^2CH^3.HI$$

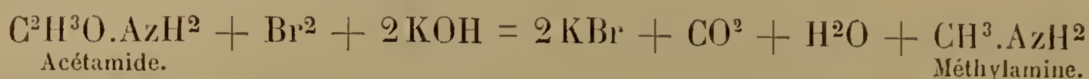
Iodure de méthyle. Iodhydrate de méthylamine.

Cette dernière réaction la fournit à l'état de sel, dont il est facile de l'isoler en la chauffant avec un alcali



$$\underset{\text{Iodhydrate de méthylamine.}}{AzH^2.CH^3.HI} + KOH = KI + H^2O + \underset{\text{Méthylamine.}}{AzH^2.CH^3}$$

Préparation. — Le procédé qui permet d'en préparer de grandes quantités consiste à décomposer l'acétamide par le brome et la potasse (Hofmann).



$$\underset{\text{Acétamide.}}{C^2H^3O.AzH^2} + Br^2 + 2KOH = 2KBr + CO^2 + H^2O + \underset{\text{Méthylamine.}}{CH^3.AzH^2}$$

On mélange 60 parties d'acétamide avec 160 parties de brome, et on ajoute une lessive de potasse à 10 p. 100 jusqu'à ce que le mélange devienne jaune. On chauffe alors à 65°, et on ajoute peu à peu 400 parties de lessive de potasse à 30 p. 100. Quand la solution ne se colore plus en rouge par addition d'acide chlorhydrique, on distille, on reçoit la méthylamine dans l'acide chlorhydrique, et on épuise le chlorhydrate formé par l'alcool qui ne dissout que le chlorhydrate de méthylamine. Le rendement est de 87 p. 100 de la théorie.

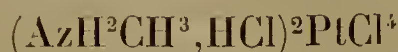
La méthylamine ainsi produite est séchée sur la baryte caustique, puis recueillie sur le mercure, ou condensée dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant.

C'est un gaz incolore, se condensant à quelques degrés au-dessous de 0° en un liquide léger. Il est inflammable et brûle avec une flamme livide; son odeur est fortement ammoniacale et rappelle un peu la marée. C'est le plus soluble de tous les gaz. Un volume d'eau en absorbe, à 12°5, 1153,7 volumes; à 25°, 995 volumes.

La solution aqueuse de la méthylamine possède l'odeur du gaz, une saveur caustique et une forte réaction alcaline. Elle précipite les oxydes métalliques de leurs solutions comme le fait l'ammoniaque. Elle redissout l'hydrate cuivrique de façon à former une belle liqueur bleue analogue à l'eau céleste. De même lorsque l'on approche une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique, on voit apparaître des fumées blanches, semblables à celles que donne l'ammoniaque.

Le *chlorhydrate de méthylamine* AzH^2CH^3,HCl est soluble dans l'alcool bouillant, et s'en dépose en grandes lames incolores, déliquescentes, fusibles au-dessus de 100°, se sublimant à une tem-

pérature élevée. Sa solution aqueuse précipite par le chlorure d'or et le chlorure de platine. Le chloroplatinate



$$(AzH^2CH^3,HCl)^2PtCl^4$$

se présente en paillettes jaune d'or peu solubles dans l'eau.

Le *bromhydrate* cristallise en larges lames déliquescentes, solubles dans l'alcool.

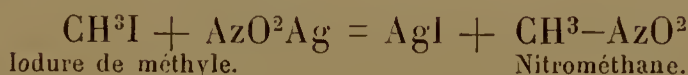
L'*azotate* forme des prismes rhomboïdaux droits, solubles dans l'alcool.

Le *sulfate* est incristallisable, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

NITROMÉTHANE ($CH^3—AzO^2$)

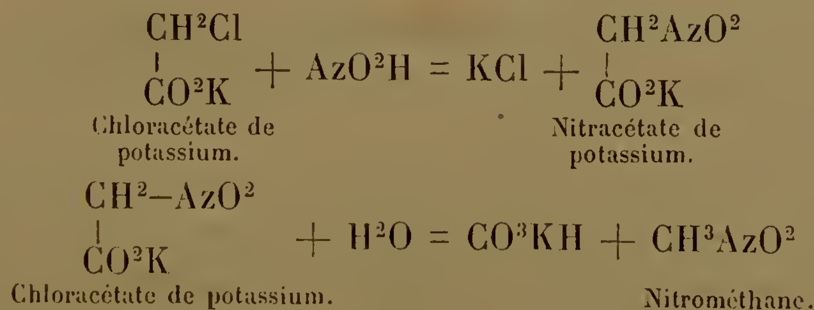
218. — Ce composé est isomérique avec le nitrite de méthyle. Ce n'est pas un éther à proprement parler, car aucune réaction ne peut le convertir en alcool méthylique. De plus, l'hydrogène naissant le transforme facilement en méthylamine CH^3,AzH^2. On doit donc admettre que le groupe méthyle y est directement uni à l'azote, et le représenter par la formule $CH^3—AzO^2$, tandis que le nitrite de méthyle, se dédoublant facilement en alcool méthylique et nitrite de potassium, serait $CH^3—O—AzO$.

Le nitrométhane s'obtient en traitant l'iodure de méthyle par le nitrite d'argent (V. Meyer).



$$\underset{\text{Iodure de méthyle.}}{CH^3I} + AzO^2Ag = AgI + \underset{\text{Nitrométhane.}}{CH^3-AzO^2}$$

Il se produit encore dans l'action du nitrite de potassium sur le chloracétate de potassium (Kolbe); il se fait d'abord du nitracétate qui se décompose en perdant de l'acide carbonique d'après l'équation :

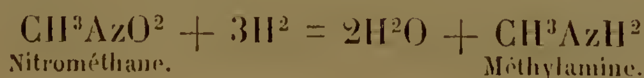


$$\underset{\text{Chloracétate de potassium.}}{\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CO^2K \end{matrix}} + AzO^2H = KCl + \underset{\text{Nitracétate de potassium.}}{\begin{matrix} CH^2AzO^2 \\ | \\ CO^2K \end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Chloracétate de potassium.}}{\begin{matrix} CH^2-AzO^2 \\ | \\ CO^2K \end{matrix}} + H^2O = CO^3KH + \underset{\text{Nitrométhane.}}{CH^3AzO^2}$$

C'est un liquide incolore, bouillant à 99°; il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'éther.

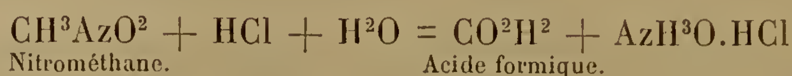
Traité par l'hydrogène naissant, il se convertit en méthylamine



$$\underset{\text{Nitrométhane.}}{CH^3AzO^2} + 3H^2 = 2H^2O + \underset{\text{Méthylamine.}}{CH^3AzH^2}$$

Vis-à-vis des bases, il se comporte comme un acide faible; il se dissout dans la potasse et dans l'ammoniaque. Traité par la soude alcoolique, il donne des cristaux de *sodium nitrométhane* CH^2NaAzO^2, et leur solution aqueuse précipite par les sels de plomb, de mercure, d'argent en donnant les dérivés métalliques du nitrométhane.

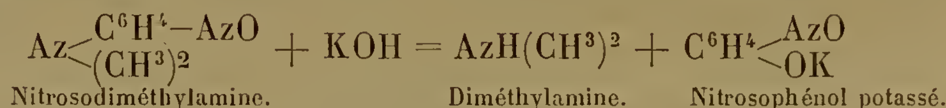
Les acides forts le décomposent en hydroxylamine et acide formique



$$\underset{\text{Nitrométhane.}}{CH^3AzO^2} + HCl + H^2O = \underset{\text{Acide formique.}}{CO^2H^2} + AzH^3O.HCl$$

DIMÉTHYLAMINE $AzH(CH^3)^2$

219. — On l'obtient mélangée avec la mono- et la triméthylamine, en traitant par la potasse le produit de la réaction de l'iodure de méthyle sur l'ammoniaque. On peut séparer ces trois bases en suivant le procédé que nous indiquerons pour les bases éthyliques, mais il est long et pénible. On l'obtient au contraire parfaitement pure en décomposant la *nitrosodiméthylaniline* par la potasse bouillante



$$\underset{\text{Nitrosodiméthylamine.}}{Az{<}^{C^6H^4-AzO}_{(CH^3)^2}} + KOH = \underset{\text{Diméthylamine.}}{AzH(CH^3)^2} + \underset{\text{Nitrosophénol potassé.}}{C^6H^4{<}^{AzO}_{OK}}$$

C'est un liquide incolore, bouillant à + 8°. Elle est soluble dans l'eau et l'alcool et sa solution a une réaction alcaline prononcée. Elle forme des sels bien cristallisés.

TRIMÉTHYLAMINE $Az(CH^3)^3$

220. — La triméthylamine se rencontre dans le *Chenopodium vulvaria*, dans les fleurs du *Cratœgus oxyacantha*, ainsi que dans la saumure de harengs, l'huile de foie de morue, etc; mais on l'obtient en grande quantité par la distillation sèche des vinasses de betteraves (1).

Ces vinasses, évaporées, puis fortement chauffées en vases clos, laissé dégager des vapeurs que l'on condense et qui renferment comme produits principaux : de l'alcool méthylique, des acides gras, de l'ammoniaque et de la triméthylamine. Le liquide est alors saturé par l'acide sulfurique, puis concentré. Il se dépose abondamment du sulfate d'ammoniaque, tandis que les eaux

(1) On appelle vinasses de betteraves, le résidu que l'on obtient après avoir fait fermenter les mélasses pour en retirer de l'alcool.

mères incristallisables renferment le sulfate de triméthylamine. On les décompose alors par la chaux; il se dégage un gaz formé principalement de triméthylamine et d'un peu d'ammoniaque.

La triméthylamine du commerce est une dissolution du mélange précédent.

Parfaitement pure, la triméthylamine bout à + 8°. Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. La solution aqueuse possède une forte odeur de poisson, et brûle quand elle est saturée, au contact d'un corps en ignition. Elle est très fortement caustique et déplace les oxydes métalliques comme l'ammoniaque, dont il est cependant facile de la distinguer, grâce aux réactions suivantes ;

Elle ne dissout ni le chlorure d'argent ni l'hydrate de cuivre.

Inversement les sels d'aluminium précipitent par la triméthylamine, et le précipité est soluble dans un excès de réactif.

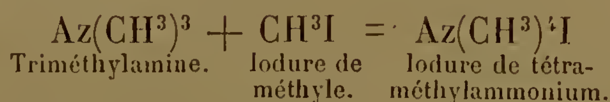
Elle forme des sels bien définis, cristallisant moins bien que les sels ammoniacaux. Le *chlorhydrate* $Az(CH^3)^3,HCl$ est en longs prismes incolores, déliquescents, inodores, mais développant l'odeur de la triméthylamine quand on les frotte entre les doigts. Il forme facilement des chlorures doubles avec les chlorures mercurique et platinique.

Le *nitrate* cristallise également en prismes incolores, déliquescents.

Le *sulfate* paraît incristallisable. Quand on évapore suffisamment sa solution aqueuse, il se prend en une masse pâteuse sans former de cristaux définis. Il est soluble dans l'alcool absolu.

HYDRATE DE TÉTRAMÉTHYLAMMONIUM $(CH^3)^4OH$

221. — Lorsque l'on abandonne à elle-même une solution de triméthylamine dans l'iodure de méthyle, elle se prend en une masse cristalline d'iodure de tétraméthylammonium, formée d'après l'équation :

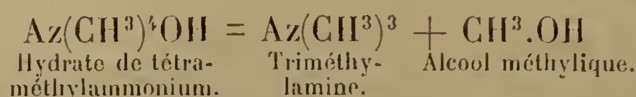


$$Az(CH^3)^3 + CH^3I = Az(CH^3)^4I$$

Triméthylamine. — Iodure de méthyle. — Iodure de tétraméthylammonium.

Celui-ci, qui correspond à l'iodure d'ammonium AzH^4I, est soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. La dissolution aqueuse, traitée par l'oxyde d'argent humide, donne un précipité d'iodure d'argent, et la liqueur filtrée.

évaporée sur l'acide sulfurique, se prend en une masse cristalline, attirant l'acide carbonique de l'air comme la potasse, et qui est l'*hydrate de tétraméthylammonium*. Celui-ci peut à son tour donner des sels parfaitement définis. La chaleur le décompose, d'après l'équation



$$Az(CH^3)^4OH = Az(CH^3)^3 + CH^3.OH$$

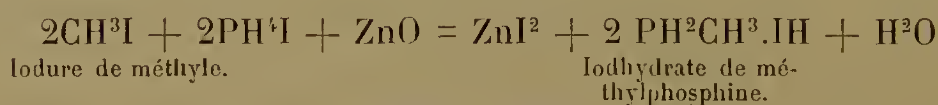
Hydrate de tétra-méthylammonium. — Triméthy-lamine. — Alcool méthylique.

MÉTHYLPHOSPHINES.

L'hydrogène phosphoré PH^3 correspondant à l'ammoniaque AzH^3, donne naissance à des méthylphosphines analogues aux méthylamines que nous venons d'étudier. Elles ont été découvertes en 1846 par P. Thénard qui les obtenait en faisant réagir le chlorure de méthyle sur le phosphure de calcium. Cahours et Hofmann ont complété plus tard leur étude. Mais on connaît en outre une méthylphosphine $P(CH^3)^2$ qui correspond à l'hydrogène phosphoré liquide, et est comme lui spontanément inflammable. Elle bout à + 270°

MONOMÉTHYLPHOSPHINE PH^2CH^3

222. — On obtient en faisant réagir l'oxyde de zinc sur un mélange d'iodure de phosphonium et d'iodure de méthyle



$$2CH^3I + 2PH^4I + ZnO = ZnI^2 + 2\,PH^2CH^3.IH + H^2O$$

Iodure de méthyle. — Iodhydrate de méthylphosphine.

Les méthyphosphines étant d'un maniement fort dangereux, il importe d'opérer de la façon suivante : On introduit dans un tube scellé résistant, 30 grammes d'iodure de phosphonium ; on tasse à la surface 8 grammes d'oxyde de zinc, puis on verse 25 grammes d'iodure de méthyle et on ferme rapidement le tube. On chauffe 8 heures au bain-marie. Le contenu du tube est alors introduit dans un appareil distillatoire que l'on fait traverser par un courant d'hydrogène sec, et l'on y fait tomber au moyen d'un entonnoir à robinet de l'eau bouillie. L'iodhydrate de méthylphosphine se décompose, et la base vient se condenser dans le récipient refroidi à — 25°.

La solution contenue dans la ballon se prend après le refroidissement en une masse cristalline d'iodure double de zinc et de

diméthylphosphine qui n'est pas décomposable par l'eau. On introduit alors par l'entonnoir à robinet de la potasse, qui dégage la diméthylphosphine que l'on condense dans un flacon refroidi à 0°.

La monométhylphosphine est un gaz incolore, d'une odeur épouvantable, se condensant à — 14°. Elle est à peu près insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Elle peut s'unir aux acides en donnant des sels cristallisables et très volatils, mais décomposables par l'eau.

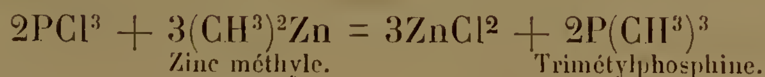
Elle s'enflamme au contact de l'air, souvent avec explosion. L'acide nitrique fumant la convertit en *acide méthylphosphinique* $PO\begin{smallmatrix}/CH^3\\ \backslash(OH)^2\end{smallmatrix}$ fusible à 105°. Cet acide est très stable et joue le rôle d'un acide bibasique

DIMÉTHYLPHOSPHINE $P(CH^3)^2H$

223. — Nous avons indiqué son mode de préparation en même temps que celui de la monométhylphosphine. C'est un liquide incolore, bouillant à 250°, insoluble dans l'eau. Ses sels sont plus stables que ceux du dérivé monométhylé. Elle s'enflamme au contact de l'air. Une oxydation ménagée le transforme en *acide diméthylphosphinique* $PO(CH^3)^2OH$, acide monobasique, fusible à 76°, volatil sans décomposition.

TRIMÉTHYLPHOSPHINE $P(CH^3)^3$

224. — La triméthylphosphine s'obtient en faisant couler goutte à goutte du chlorure phosphoreux dans une solution éthérée de zinc-méthyle :



$$2PCl^3 + \underset{\text{Zinc méthyle.}}{3(CH^3)^2Zn} = 3ZnCl^2 + \underset{\text{Trimétylphosphine.}}{2P(CH^3)^3}$$

Il importe, bien entendu, d'opérer dans un courant de gaz inerte et avec la plus grande lenteur. L'opération terminée, le liquide s'est séparé en deux couches : la supérieure est une solution éthérée de trichlorure de phosphore, l'inférieure est un chlorozincate de triméthylphosphine ; on le décompose par la potasse caustique et on distille dans un courant d'hydrogène sec.

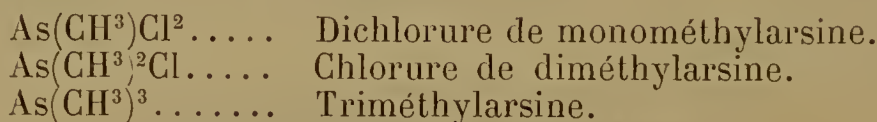
La triméthylphosphine bout à 41°. Elle est insoluble dans l'eau. Elle forme des sels cristallisables que l'eau ne décompose pas. L'oxy-

dation la transforme en oxyde de triméthylphosphine $PO(CH^3)^3$ qui s'unit encore aux bases pour former des sels peu stables.

L'iodure de méthyle s'unit à la triméthylphosphine en donnant l'*iodure de tétraméthylphosphonium* $P(CH^3)^4I$, que l'oxyde d'argent humide transforme en *hydrate* $P(CH^3)^4OH$.

MÉTHYLARSINES.

L'arsenic, triatomique comme le phosphore et l'azote, donne naissance à une triméthylarsine comparable à la triméthylamine. On ne connaît pas les corps analogues à la mono et à la diméthylamine, mais seulement leurs produits de substitution. Voici les principaux de ces composés :

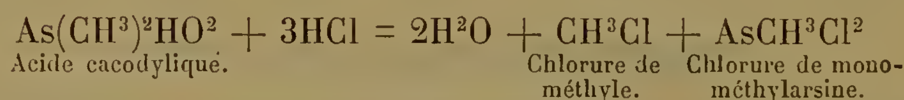


$As(CH^3)Cl^2$..... Dichlorure de monométhylarsine.
$As(CH^3)^2Cl$..... Chlorure de diméthylarsine.
$As(CH^3)^3$....... Triméthylarsine.

En outre, l'arsenic pouvant devenir pentatomique, les corps précédents peuvent donner des produits d'addition en fixant deux atomes de brome ou un d'oxygène.

COMPOSÉS MONOMÉTHYLIQUES.

225. — Le bichlorure de monométhylarsine prend naissance quand on traite l'acide cacodylique par l'acide chlorhydrique sec (Baeyer)



$$\underset{\text{Acide cacodylique.}}{As(CH^3)^2HO^2} + 3HCl = 2H^2O + \underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{CH^3Cl} + \underset{\text{Chlorure de monométhylarsine.}}{AsCH^3Cl^2}$$

C'est un liquide incolore bouillant à 130°, très irritant. Il est assez soluble dans l'eau et ne fume pas à l'air. Il fixe deux atomes de chlore, mais le composé formé est peu stable et se décompose déjà à 0°, en chlorure de méthyle et chlorure d'arsenic.

Une solution de carbonate de potassium le transforme lentement à froid en *oxyde de monométhylarsine* $Az(CH^3)O$ qui cristallise en cubes inaltérables à l'air, fusibles à 95°. Ce corps se décompose avant de distiller, mais il est facilement entraîné par la vapeur d'eau.

Le chlorure de monométhylarsine réduit l'oxyde d'argent et même l'oxyde de mercure, en donnant l'*acide monométhylarsinique* $AsO(CH^3)(OH)^2$, acide bibasique, formant des sels bien cristallisés et qui est soluble dans l'eau et l'alcool.

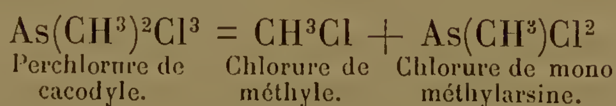
COMPOSÉS DIMÉTHYLIQUES OU CACODYLIQUES.

226. — Ces composés, remarquables par leur stabilité et la facilité avec laquelle ils se forment, servent à préparer toutes les méthylarsines ; nous décrirons donc leur préparation avec quelque détail.

On distille dans une grande cornue de grès communiquant avec un bon réfrigérant, un mélange de 1 kilogramme d'anhydride arsénieux et 1 kilogramme d'acétate de potassium bien sec. Les produits qui se condensent sont recueillis sous l'eau, et l'on doit opérer en plein air de façon à éviter l'action toxique des vapeurs qui se dégagent. A la fin de l'opération, on trouve dans le récipient un liquide plus lourd que l'eau, que l'on lave à l'abri de l'air, que l'on sèche sur la baryte, et enfin que l'on distille dans l'acide carbonique ou mieux dans le vide. Ce liquide, connu sous le nom de *liqueur fumante de Cadet*, est un mélange de cacodyle $[As(CH^3)^2]^2$ et de son oxyde $[As(CH^3)^2]^2O$. On obtient le *cacodyle pur* en le distillant à plusieurs reprises sur de la grenaille de zinc.

C'est un liquide incolore, réfringent, insoluble dans l'eau, se prenant en masse à — 6°, et bouillant à 170°. Il s'enflamme facilement au contact de l'air ; mais, par une oxydation ménagée, on obtient l'oxyde de cacodyle $[As(CH^3)^2]^2O$ et l'acide cacodylique $AsO(CH^3)^2OH$. Il s'unit de même au chlore et au brome.

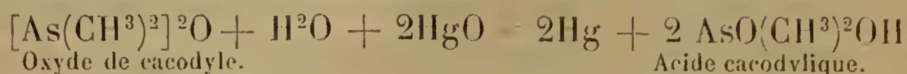
Le *chlorure de cacodyle* $As(CH^3)^2Cl$ s'obtient en distillant l'oxyde de cacodyle avec l'acide chlorhydrique ou le perchlorure de phosphore. C'est un liquide incolore, bouillant vers 100°. Il ne s'enflamme à l'air que lorsque l'on le chauffe, mais il répand des fumées suffocantes. Il absorbe vivement le chlore, et le perchlorure ainsi formé $As(CH^3)^2Cl^3$, cristallise en gros prismes incolores, qui se décomposent vers 50° en chlorure de méthyle et chlorure de monométhylarsine


$$As(CH^3)^2Cl^3 = CH^3Cl + As(CH^3)Cl^2$$

L'*oxyde de cacodyle* $[As(CH^3)^2]^2O$, qui forme une partie importante de la liqueur de Cadet, peut en être retiré par distillation. C'est un liquide d'une odeur fétide, bouillant à 150°, ne s'enflammant pas à l'air. Il s'unit facilement avec la plupart des acides minéraux.

La liqueur de Cadet, maintenue sous l'eau, s'oxyde vivement

quand on y ajoute de l'oxyde de mercure, et se transforme en *acide cacodylique* $AsO(CH^3)^2OH$



$$[As(CH^3)^2]^2O + H^2O + 2HgO = 2Hg + 2\,AsO(CH^3)^2OH$$

Oxyde de cacodyle. — Acide cacodylique.

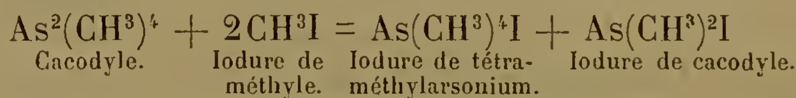
Quand toute odeur fétide a disparu, on filtre pour séparer l'excès d'oxyde de mercure, on évapore et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool.

L'acide cacodylique se dépose de sa solution alcoolique en gros prismes clinorhombiques incolores, inodores, très stables. Les agents oxydants sont sans action sur lui. L'acide phosphoreux ou l'acide stanneux le ramènent à l'état d'oxyde de cacodyle.

Ses sels sont solubles dans l'eau et l'alcool, difficilement cristallisables. L'acide cacodylique ne serait pas vénéneux (?) bien que renfermant 54 p. 100 d'arsenic.

COMPOSÉS TRI ET TÉTRAMÉTHYLIQUES

227. — Lorsque l'on distille de l'arséniure de sodium avec de l'iodure de méthyle on obtient comme produit principal, l'*iodure de tétraméthylarsonium* $As(CH^3)^4I$. Ce même composé s'obtient encore en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le cacodyle :



$$As^2(CH^3)^4 + 2CH^3I = As(CH^3)^4I + As(CH^3)^2I$$

Cacodyle. — Iodure de méthyle. — Iodure de tétraméthylarsonium. — Iodure de cacodyle.

Cet iodure est très soluble dans l'alcool et surtout dans l'iodure de méthyle d'où il se dépose en tables incolores et brillantes.

L'oxyde d'argent humide le transforme facilement en un hydrate $As(CH^3)^4,OH$ en larges lamelles très déliquescentes et très caustiques.

Lorsque l'on chauffe l'iodure précédent, il se dédouble en iodure de méthyle et en *triméthylarsine* $As(CH^3)^3$.

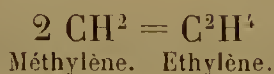
Celle-ci constitue un liquide incolore, bouillant vers 100°, s'unissant directement au chlore, au brome et à l'oxygène.

Enfin, l'antimoine, triatomique comme l'azote, le phosphore et l'arsenic, donne naissance à une série de composés analogues aux méthylarsines et que l'on appelle les *méthylstibines*. Ces composés offrent des modes de formation et des réactions analogues à ceux des méthylarsines. Aussi nous ne les décrirons pas.

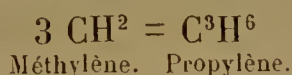
COMPOSÉS MÉTHYLÉNIQUES.

228. — Tous les corps que nous venons d'étudier dérivent du méthane par substitution d'un groupe monatomique quelconque à un seul atome d'hydrogène ; aussi renferment-ils tous le groupe CH^3. Nous allons décrire maintenant ceux où deux atomes d'hydrogène du méthane sont substitués par des groupes, soit identiques, soit différents. Ces composés renferment donc le groupe CH^2, auquel on a donné le nom de *méthylène*.

Le méthylène n'est pas connu à l'état de liberté. Lorsque l'on cherche à l'isoler, il s'unit à lui-même en donnant les hydrocarbures de la série éthylénique

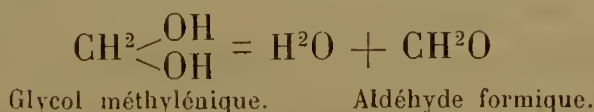


$$\underset{\text{Méthylène.}}{2\,CH^2} = \underset{\text{Ethylène.}}{C^2H^4}$$



$$\underset{\text{Méthylène.}}{3\,CH^2} = \underset{\text{Propylène.}}{C^3H^6}$$

On ne connaît pas davantage le glycol qui lui correspondrait ; ce composé perd de l'eau au moment de sa formation et donne l'aldéhyde formique

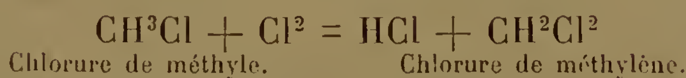


$$\underset{\text{Glycol méthylénique.}}{CH^2{<}^{OH}_{OH}} = H^2O + \underset{\text{Aldéhyde formique.}}{CH^2O}$$

C'est du reste une réaction générale pour tous les glycols où les deux oxhydryles sont attachés à un même carbone. En revanche, on connaît des éthers de ce glycol, et c'est par eux que nous allons commencer cette étude.

CHLORURE DE MÉTHYLÈNE (CH^2Cl^2)

229. — On obtient ce composé par l'action du chlore au soleil sur le méthane ou le chlorure de méthyle :



$$\underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{CH^3Cl} + Cl^2 = HCl + \underset{\text{Chlorure de méthylène.}}{CH^2Cl^2}$$

Depuis quelques années que l'on prépare le chloroforme par cette même réaction, on trouve dans le commerce du chlorure de méthylène impur obtenu comme sous-produit de cette fabrication. Il est du reste assez difficile de le séparer entièrement du chloroforme et du tétrachlorure de carbone dont il est toujours mélangé.

On l'obtient plus pur en faisant passer un courant de chlore

dans de l'iodure de méthylène légèrement chauffé et placé sous une couche d'eau.

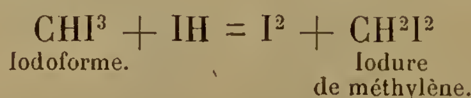
Le liquide qui distille est lavé à la potasse étendue, puis à l'eau, enfin séché sur le chlorure de calcium et redistillé (Boutlerow).

C'est un liquide incolore, bouillant à 40°. Sa densité à 0° est 1,36, il est insoluble dans l'eau. Il a été employé en médecine comme succédané du chloroforme.

Le *bromure de méthylène* s'obtient de même. Il bout à 81°. Sa densité à 11° est 2,08.

IODURE DE MÉTHYLÈNE (CH^2I^2)

230. — L'acide iodhydrique réduit l'iodoforme à 100° en donnant l'iodure de méthylène



$$\underset{\text{Iodoforme.}}{CHI^3} + IH = I^2 + \underset{\text{Iodure de méthylène.}}{CH^2I^2}$$

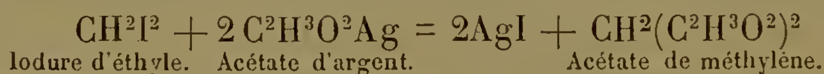
On peut encore employer comme réducteur l'éthylate de sodium, et on opère alors de la façon suivante :

On dissout 10 grammes de sodium, dans 200 grammes d'alcool absolu et l'on verse l'éthylate ainsi formé sur 20 grammes d'iodoforme. La réaction se déclare spontanément et l'iodoforme disparaît. On précipite le liquide par l'eau, on lave et on rectifie la couche huileuse qui se sépare.

L'iodure de méthylène est un liquide jaune, très réfringent. se colorant à l'air et à la lumière. Il cristallise à +2°. Sa densité est 3,4.

L'amalgame de sodium le décompose en donnant de l'hydrogène et de l'éthylène.

L'acétate d'argent le transforme en *diacétate de méthylène*



$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{CH^2I^2} + \underset{\text{Acétate d'argent.}}{2\,C^2H^3O^2Ag} = 2AgI + \underset{\text{Acétate de méthylène.}}{CH^2(C^2H^3O^2)^2}$$

Celui-ci est un liquide plus léger que l'eau, bouillant à 150°, d'une saveur aromatique et brûlante. L'eau et les alcalis le décomposent en régénérant l'acide acétique et probablement en donnant du trioxyméthylène (voir plus bas).

NITROMÉTHANE CHLORÉ $CH^2{<}^{Cl}_{AzO^2}$

231. — On l'obtient en ajoutant peu à peu de l'eau de chlore à du nitrométhane sodium. Il se sépare une huile incolore que l'on

lave et l'on rectifie. Il bout à 122°. Sa densité à 15° est 1,466.

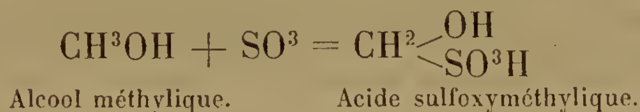
On prépare de même le dérivé bromé $CH^2<^{Br}_{AzO^2}$ qui bout à 144°.

Ces deux composés ont une forte réaction acide, et sont solubles dans les alcalis; mais ils sont très altérables, et on ne peut en obtenir de sels bien définis.

ACIDE MÉTHYLÈNE SULFUREUX

232. — On connaît les deux éthers sulfureux du glycol méthylénique.

Le premier, l'*acide sulfoxyméthylique* $CH^2<^{OH}_{SO^2OH}$ prend naissance quand on fait passer des vapeurs d'anhydride sulfurique dans une solution sulfurique d'alcol méthylique



$$CH^3OH + SO^3 = CH^2<^{OH}_{SO^3H}$$

Alcool méthylique. Acide sulfoxyméthylique.

Cet acide est stable et forme des sels bien définis. Le sel de baryum $(CH^2OHSO^3)^2Ba$ cristallise en tables incolores.

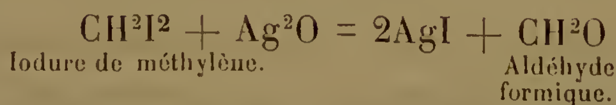
L'acide *méthylène disulfureux* $CH^2<^{SO^3H}_{SO^3H}$ s'obtient par une réaction complexe, en faisant réagir l'acide sulfurique fumant sur l'acétamide.

Il forme des cristaux déliquescents. Son sel de baryum $CH^2(SO^3)^2Ba,2H^2O$ est peu soluble dans l'eau et cristallise facilement.

OXYDE DE MÉTHYLÈNE OU ALDÉHYDE FORMIQUE (CH^2O)

233. — L'aldéhyde formique prend naissance dans un très grand nombre de réactions, mais elle est si peu stable que l'on ne peut l'obtenir qu'à l'état de mélange. Dès que l'on veut l'isoler, elle se polymérise avec la plus grande facilité en donnant le *trioxyméthylène* $(CH^2O)^3$.

Elle se produit quand on fait réagir l'oxyde d'argent sur l'iodure de méthylène



$$CH^2I^2 + Ag^2O = 2AgI + CH^2O$$

Iodure de méthylène. Aldéhyde formique.

La distillation sèche du formiate et du glycolate de calcium en produit également, mais on la prépare généralement par l'oxyda-

tion de l'alcool méthylique, et voici le procédé indiqué par Hofmann. On fait barboter de l'air à travers de l'esprit de bois légèrement chauffé, et le mélange est dirigé dans un tube de platine assez large, rempli de fils du même métal, et chauffé sur un bec Bunsen. Les vapeurs qui se dégagent sont condensées et le liquide, qui renferme 5 p. 100 d'aldéhyde formique, est soumis à la distillation qui élimine la majeure partie de l'alcool méthylique. Le résidu est soumis à des congélations successives, et l'aldéhyde se concentre dans les eaux mères qui arrivent à en renfermer 10 p. 100. C'est le liquide le plus riche que l'on ait pu obtenir.

Cette aldéhyde est un gaz très soluble dans l'alcool méthylique, possédant un très grand pouvoir réducteur. Elle se polymérise avec la plus grande facilité pour former une masse blanche, cristalline, le *trioxyméthylène*.

Celui-ci peut être obtenu en grande quantité en faisant réagir l'iodure de méthylène sur l'oxalate d'argent. La réaction est extrêmement vive, aussi est-il bon d'opérer sous le pétrole. Le trioxyméthylène se condense sur les parois de l'appareil. On le lave à l'éther, à l'alcool et à l'eau, puis on le sèche dans le vide et on le sublime.

Il se présente en croûtes cristallines insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles à 152°. Il bout dès qu'il est fondu, et sa densité de vapeur, qui est 1,04 (Théorie pour CH^2O=1,04) montre qu'alors il est dissocié et repassé entièrement à l'état d'aldéhyde formique. La densité de vapeur ne peut donc nous éclairer sur son poids moléculaire, et ce n'est que par analogie avec le composé sulfuré correspondant, que l'on lui attribue une formule triple de celle de l'aldéhyde méthylique.

HEXAMÉTHYLÈNE AMINE $(CH^2)^6Az^4$

234. — Le gaz ammoniaque est vivement absorbé par l'oxyméthylène en donnant l'*hexaméthylène amine*. On l'obtient plus facilement en traitant par l'ammoniaque le produit brut de l'oxydation de l'alcool méthylique. On obtient une bouillie de cristaux blancs que l'on peut sublimer avec précaution. Ce sont des rhomboèdres brillants, très solubles dans l'eau et l'alcool bouillant, presque insolubles dans l'éther. Elle donne un chlorhydrate $C^6H^{12}Az^4$, HCl qui cristallise en longs prismes. Le chloroplatinate a pour formule $(C^6H^{12}Az^4,HCl)^2PtCl^4$.

L'hexaméthylène amine se décompose par l'ébullition avec l'eau, en régénérant l'ammoniaque et le trioxyméthylène.



MÉTHYLAL $CH^2 < {OCH^3 \atop OCH^3}$

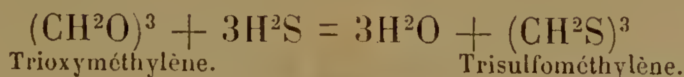
235. — Nous venons de voir que l'aldéhyde formique est peu stable et difficile à préparer ; au contraire son dérivé diméthylique peut être obtenu parfaitement pur et en grande quantité; comme il se dédouble en donnant l'aldéhyde formique, il peut remplacer celle-ci dans un grand nombre de réactions.

Le méthylal se produit par l'oxydation de l'alcool méthylique, et voici comment il convient d'opérer : On introduit dans une cornue de 5 litres : 200 grammes de bioxyde de manganèse, 200 grammes d'alcool méthylique, et 600 grammes d'un mélange à parties égales d'acide sulfurique et d'eau. La masse se boursoufle et il distille un liquide, que l'on agite avec de la potasse. Il se sépare une couche plus légère que l'on sèche sur le chlorure de calcium et que l'on distille (Malagutti).

C'est un liquide limpide, d'une odeur agréable ; il bout à 42°. Sa densité à 28° est 0,855. Il se dissout environ dans 3 parties d'eau. Les oxydants le transforment facilement en acide formique. Le chlore le convertit en acide formique et en éthane perchloré.

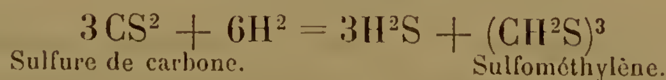
TRISULFOMÉTHYLÈNE $(CH^2S)^3$

236. — Ce composé est l'analogue du trioxyméthylène et peut en être dérivé par l'action de l'hydrogène sulfuré en présence d'acide chlorhydrique



$$\underset{\text{Trioxyméthylène.}}{(CH^2O)^3} + 3H^2S = 3H^2O + \underset{\text{Trisulfométhylène.}}{(CH^2S)^3}$$

On l'obtient également en faisant réagir le sulfure de sodium sur l'iodure de méthylène, et par l'action de l'hydrogène naissant dégagé par l'amalgame de sodium sur le sulfure de carbone



$$\underset{\text{Sulfure de carbone.}}{3CS^2} + 6H^2 = 3H^2S + \underset{\text{Sulfométhylène.}}{(CH^2S)^3}$$

On le purifie en le faisant cristalliser dans l'acide chlorhydrique concentré. Il se présente en fines aiguilles, fondant à 216° et volatiles sans décomposition. Il est peu soluble dans l'eau bouillante. plus soluble dans la benzine et le sulfure de carbone. L'acide ni-

trique l'attaque vivement et le transforme en un *oxysulfure de méthylène* $(CH^2SO)^3$.

Il s'unit avec le nitrate d'argent, et le composé, qui cristallise en belles lames irisées, a pour formule $(CH^2S)^3AzO^3Ag$.

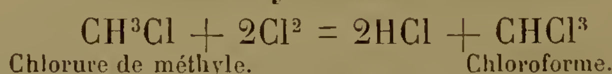
Il donne de même avec le chlorure de platine des aiguilles dont la composition est $(CH^2S)^3PtCl^4$. L'existence de ces deux composés rend probable pour ce composé, et par suite pour son analogue l'oxyméthylène, la condensation moléculaire que nous avons admise dans les formules que nous leur avons attribuées,

COMPOSÉS FORMIQUES.

Le méthane donne, par substitution de trois atomes d'hydrogène, des composés dont les plus importants sont : le *chloroforme* $CHCl^3$, l'*acide formique* $CH\lessgtr^{O}_{OH}$, l'*acide cyanhydrique* $CH\equiv Az$. Ces composés et ceux qui s'y rattachent ont pour caractère commun de se dédoubler en donnant de l'acide formique ; nous les grouperons donc tous autour de ce corps.

CHLOROFORME ($CHCl^3$)

237. — Le chloroforme a été découvert en 1831 presque simultanément par Soubeiran et Liebig, en traitant l'alcool par le chlorure de chaux, ou le chlore et les alcalis. On peut l'obtenir en chlorant le chlorure de méthyle :



$$\underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{CH^3Cl} + 2Cl^2 = 2HCl + \underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3}$$

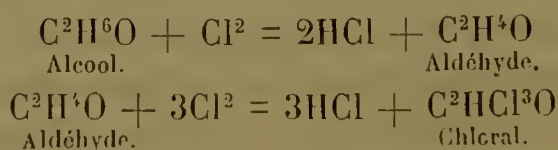
Ce procédé est devenu industriel depuis que le chlorure de méthyle est à bas prix ; il fournit du chloroforme mélangé de chlorure de méthylène et de perchlorure de carbone.

Le procédé primitif consiste à traiter l'alcool par le chlorure de chaux et un excès de chaux vive, et on peut représenter la réaction brute par l'équation



$$\underset{\text{Alcool.}}{2\,C^2H^6O} + 10\,CaCl^2O = CaO + \underset{\text{Chloroforme.}}{2\,CHCl^3} + 2\,CO^3Ca + 7\,CaCl^2 + 5\,H^2O$$

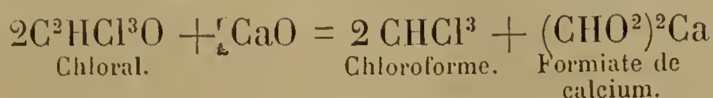
En réalité le chlorure de chaux, agissant comme du chlore, enlève d'abord de l'hydrogène à l'alcool et le transforme en aldéhyde, puis en chloral



$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + Cl^2 = 2HCl + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O}$$

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + 3Cl^2 = 3HCl + \underset{\text{Chloral.}}{C^2HCl^3O}$$

et le chloral se dédouble sous l'action de l'excès de chaux, en formiate de calcium (et par oxydation en carbonate) et chloroforme



$$2C^2HCl^3O + CaO = 2\,CHCl^3 + (CHO^2)^2Ca$$

Chloral. — Chloroforme. — Formiate de calcium.

Voici la marche de l'opération : On délaye 10 kilogrammes de chlorure de chaux et 3 kilogrammes de chaux éteinte dans 60 litres d'eau. On introduit le mélange dans un alambic dont il

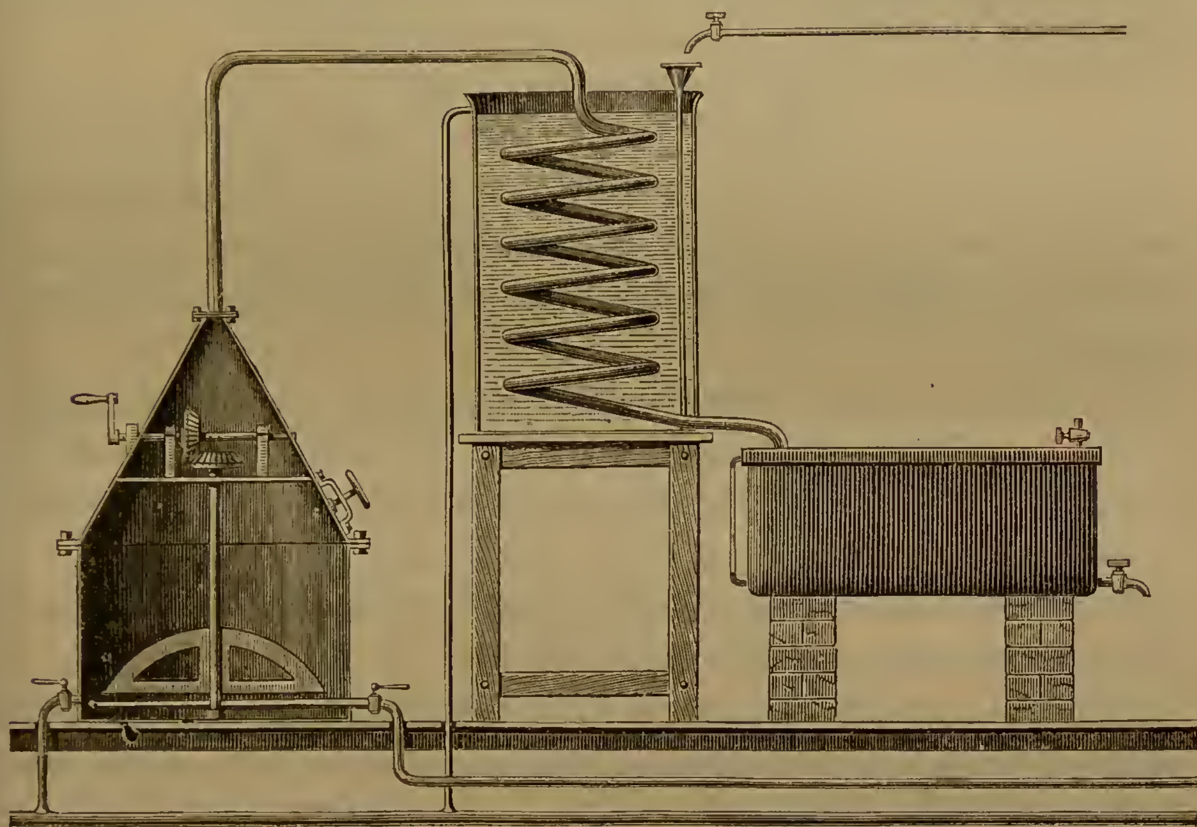


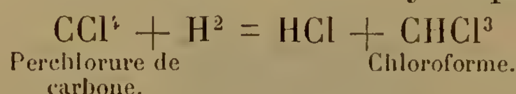
Fig. 28.

ne doit remplir que le tiers environ et qui est muni d'un agitateur à ailettes que l'on fait tourner tout le temps de l'opération. On ajoute 2 kilogrammes d'alcool à 85° et on chauffe vivement le mélange. Vers 80°, il se produit une réaction énergique qui donne lieu à un bouillonnement considérable avec dégagement d'anhydride carbonique; on éteint alors le feu et la distillation commence. Quand la réaction s'est apaisée, on introduit une nouvelle quantité du mélange primitif, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'alambic soit presque rempli, puis on chauffe de nouveau jusqu'à ce que les produits qui distillent n'aient plus la saveur spéciale du chloroforme. Le liquide condensé dans le récipient est un mélange d'eau, d'alcool et de chloroforme. On ajoute, s'il est besoin, de l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne trouble plus le

mélange, on lave la couche inférieure à l'eau, puis au carbonate de potassium, enfin on le rectifie sur le chlorure de calcium.

Un certain nombre de substances donnent du chloroforme par l'action du chlorure de chaux et de la chaux. Telles sont l'acétone, la glycérine; mais il est à remarquer que l'alcool méthylique pur n'en fournit pas; il n'en donne que quand il est encore mélangé d'une certaine quantité d'acétone.

On obtient encore le chloroforme en réduisant le perchlorure de carbone par le zinc et l'acide chlorhydrique.



$$CCl^4 + H^2 = HCl + CHCl^3$$

Perchlorure de carbone. — Chloroforme.

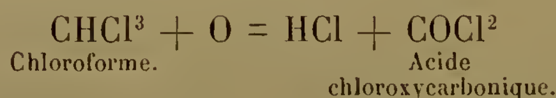
On purifie le chloroforme en l'agitant avec l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'il ne noircisse plus ce réactif, puis on le lave avec du carbonate de potassium, on le sèche et on le distille (Regnault).

Parfaitement pur, le chloroforme est un liquide incolore, bouillant à 60°,8. Sa densité est 1,48. Sa saveur est chaude et sucrée, son odeur agréable. Il est peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

C'est un dissolvant fréquemment employé en chimie organique; il dissout surtout très bien les alcaloïdes.

Il ne brûle pas au contact de l'air; cependant une mèche de coton imprégnée de chloroforme rend la flamme fuligineuse sans s'enflammer elle-même.

Le chloroforme *pur* s'altère facilement au contact de l'air et de la lumière, et se transforme en acides chlorhydrique et chloroxycarbonique :



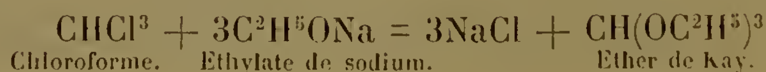
$$CHCl^3 + O = HCl + COCl^2$$

Chloroforme. — Acide chloroxycarbonique.

Il est moins altérable quand il renferme une petite quantité d'alcool, aussi le chloroforme destiné aux usages chirurgicaux doit-il en renfermer.

Le chlore et le brome sont sans action sur lui dans l'obscurité. Au soleil ils se substituent au dernier atome d'hydrogène.

Les atomes de chlore peuvent être remplacés par de l'oxéthyle en donnant un composé fréquemment désigné sous le nom d'*éther de Kay* qui peut être envisagé comme la triéthyline de la glycérine formique

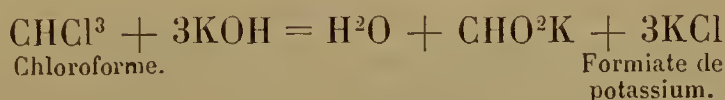


$$CHCl^3 + 3C^2H^5ONa = 3NaCl + CH(OC^2H^5)^3$$

Chloroforme. — Ethylate de sodium. — Ether de Kay.

Ce composé est à peine soluble dans l'eau; il bout entre 145 et 146° et brûle facilement. Le perchlorure de phosphore le convertit de nouveau en chloroforme. Le méthylate de sodium donne une réaction analogue.

La potasse devrait transformer le chloroforme en cette glycérine formique, mais celle-ci perd une molécule d'eau et donne de l'acide formique

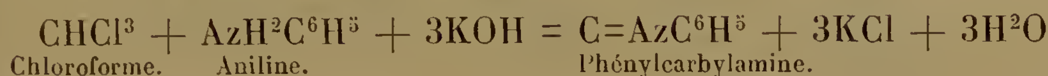


$$CHCl^3 + 3KOH = H^2O + CHO^2K + 3KCl$$

Chloroforme. Formiate de potassium.

C'est du reste à ce dédoublement en chlorure et formiate que le chloroforme doit son nom.

En présence d'une amine, la potasse agit sur le chloroforme en le transformant en carbylamine.



$$CHCl^3 + AzH^2C^6H^5 + 3KOH = C{=}AzC^6H^5 + 3KCl + 3H^2O$$

Chloroforme. Aniline. Phénylcarbylamine.

Cette réaction, très sensible, permet de déceler des traces de chloroforme (A. Gautier).

On peut encore abandonner à la température ordinaire pendant 24 heures, le liquide suspect avec un peu de sulfate de cuivre et de potasse, le chloroforme réduisant dans ces conditions l'hydrate cuivrique à l'état d'oxydule cuivreux, mais cette réaction est moins sûre que la précédente.

Usages. — Le chloroforme est quelquefois employé comme dissolvant, il sert aussi à la préparation de la vanilline, et en général de certaines aldéhydes aromatiques; mais c'est surtout comme anesthésique qu'il est employé.

Il fut proposé simultanément par Flourens, Simpson et Bell; la facilité de son emploi, son innocuité lorsqu'il est pur et son ininflammabilité l'ont fait presque partout préférer à l'éther, dont il partage la propriété merveilleuse d'abolir la douleur. A dose plus élevée il abolit l'intelligence et le mouvement, et permet ainsi au chirurgien d'opérer sur une masse inerte et insensible, et de ne rappeler la vie que lorsque la phase douloureuse de l'opération a disparu.

Le chloroforme s'altère facilement, et pour l'usage médical, il importe de l'avoir exempt de composés chloroxycarboniques. On le soumet généralement aux essais suivants :

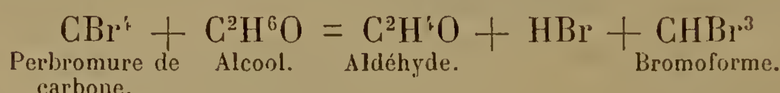
1° Une petite quantite est évaporée dans la main. L'odeur doit être franche jusqu'à la fin de l'évaporation;

2° Le chloroforme ne doit pas être acide, ni troubler le nitrate d'argent;

3° Il doit former deux couches avec l'eau sans devenir laiteux, ce qui indiquerait un excès d'alcool.

BROMOFORME ($CHBr^3$)

238. — Le bromoforme est l'analogue du chloroforme, et se produit dans les mêmes conditions. On l'obtient en faisant agir le brome sur une solution alcoolique de potasse. Les matières albuminoïdes en fournissent aussi une petite quantité quand on les traite par le brome et l'eau. Enfin l'alcool réduit le tétrabromure de carbone en donnant du bromoforme :



$$CBr^4 + C^2H^6O = C^2H^4O + HBr + CHBr^3$$

Perbromure de carbone. — Alcool. — Aldéhyde. — Bromoforme.

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à 150-152°. Il se solidifie à — 9°. Sa densité à 12° est 2,9. Il est complètement insoluble dans l'eau. La potasse alcoolique le dédouble en bromure et en formiate de potassium.

IODOFORME (CHI^3)

239. — L'iodoforme prend naissance quand on fait réagir l'iode libre en présence des alcalis sur l'alcool, l'éther, la dextrine, etc.

Pour le préparer, on dissout 2 parties de carbonate de sodium cristallisé dans 10 parties d'eau, on y ajoute une partie d'alcool, on chauffe la liqueur à 60 ou 80° et on y ajoute par petites portions 1 partie d'iode. Il se sépare de l'iodoforme par le refroidissement. On le sépare en filtrant, on ajoute de nouveau 2 parties de carbonate de sodium, 1 partie d'alcool, on chauffe et on dirige dans la liqueur un courant de chlore qui fait déposer une nouvelle quantité d'iodoforme. On le purifie par cristallisation dans l'éther.

L'iodoforme se présente en belles tables hexagonales biseautées, fusibles à 119°, volatiles sans décomposition. Il distille avec la vapeur d'eau dans laquelle il est insoluble. Il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, les corps gras.

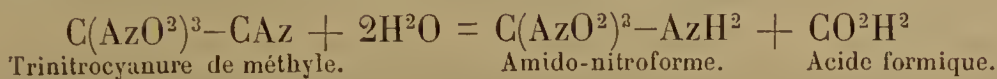
Chauffé avec le sublimé corrosif, il donne le *chloroiodoforme* $CHCl^2I$.

L'iodoforme est un antiseptique très puissant; c'est en même

temps un anesthésique local ; ces deux propriétés le font employer dans le pansement des plaies et des brûlures. C'est, après le gaz iodhydrique et le periodure de carbone, le composé connu qui renferme le plus d'iode, aussi a-t-on songé à le donner comme médicamment à la place de l'iodure de potassium. Mais son odeur très pénétrante et désagréable y a vite fait renoncer.

NITROFORME $CH(AzO^2)^3$

240. — Le trinitrocyanure de méthyle se décompose par l'eau en donnant le dérivé ammoniacal du nitroforme



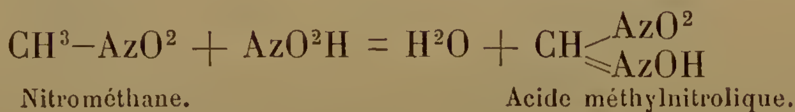
$$C(AzO^2)^3{-}CAz + 2H^2O = C(AzO^2)^3{-}AzH^2 + CO^2H^2$$

Trinitrocyanure de méthyle. Amido-nitroforme. Acide formique.

C'est une substance jaune, cristallisable, soluble dans l'eau et l'alcool, que l'acide sulfurique décompose en mettant le nitroforme en liberté ; celui-ci cristallise en cubes fusibles à 15°, et détone lorsqu'on le chauffe brusquement. Il sature facilement les bases et donne avec elles des combinaisons définies.

ACIDE MÉTHYLNITROLIQUE $CH{<}^{AzO^2}_{AzOH}$

241. — L'acide nitreux réagit sur le nitrométhane en donnant l'acide méthylnitrolique



$$CH^3{-}AzO^2 + AzO^2H = H^2O + CH{<}^{AzO^2}_{AzOH}$$

Nitrométhane. Acide méthylnitrolique.

On dissout 5 grammes de nitrométhane dans l'eau et on y ajoute 8 grammes de nitrite de potassium en solution étendue ; on refroidit à 0°, et on ajoute 4 grammes d'acide sulfurique étendu de 10 fois son poids d'eau. On traite alors le mélange par de la lessive de soude jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus colorée en rouge et enfin on ajoute un excès d'acide sulfurique.

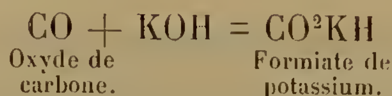
Pour retirer l'acide méthylnitrolique de ce mélange, on le sature par le carbonate de calcium avec lequel il ne se combine pas, puis on épuise par l'éther.

L'évaporation de l'éther le fournit en gros prismes incolores, fusibles à 54° se décomposant spontanément en peroxyde d'azote, acide formique et azote libre. L'acide sulfurique étendu le décompose à chaud en protoxyde d'azote et acide formique.

ACIDE FORMIQUE (CO^2H^2)

242. Modes de formation. — On peut faire la synthèse de l'acide formique :

1° Au moyen de l'oxyde de carbone, en le chauffant pendant 100 heures au bain-marie avec de la potasse très étendue (Berthelot)



$$CO + KOH = CO^2KH$$

Oxyde de carbone. — Formiate de potassium.

Cette synthèse intéressante nous montre que l'on peut envisager l'oxyde de carbone comme une sorte d'anhydride de l'acide formique.

2° En réduisant l'acide carbonique ou un carbonate par l'hydrogène naissant dégagé par l'amalgame de sodium, ou le zinc et la potasse (Kolbe)



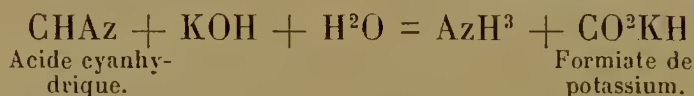
$$CO^2 + H^2 = CO^2H^2$$

L'acide formique prend naissance lorsque l'on décompose par la potasse le chloroforme et les composés analogues, ou l'acide cyanhydrique qui est son nitrile



$$CHCl^3 + 4KOH = 3KCl + CO^2HK + 2H^2O$$

Chloroforme. — Formiate de potassium.

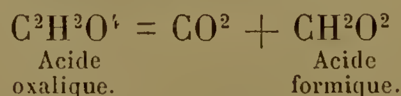


$$CHAz + KOH + H^2O = AzH^3 + CO^2KH$$

Acide cyanhydrique. — Formiate de potassium.

Il se forme par l'oxydation d'un très grand nombre de substances, telles que l'amidon, le sucre, la sciure de bois, l'acide tartrique.

L'acide oxalique se dédouble sous l'influence de la glycérine en acide carbonique et acide formique



$$C^2H^2O^4 = CO^2 + CH^2O^2$$

Acide oxalique. — Acide formique.

Enfin on rencontre l'acide formique dans l'*urtica urens*, les feuilles de pin, le vinaigre du bois. Il est encore sécrété par les fourmis rouges d'où il a été extrait par Scheele en 1760, et qui lui ont valu son nom.

Préparation — Dans une cornue tubulée de 2 litres, on introduit de la glycérine et de l'acide oxalique désséché, et l'on chauffe lentement de façon que le thermomètre qui plonge dans le liquide ne s'élève pas au-dessus de 100°. Il distille un liquide

riche en acide formique en même temps qu'il se manifeste une vive effervescence due au départ de l'acide carbonique. Quand elle est calmée, on ajoute de nouveau 250 grammes d'acide oxalique sec, et on continue la distillation, et ainsi de suite. La teneur en acide formique du liquide distillé s'élève rapidement à 75 %. 1 kilogramme d'acide oxalique fournit environ 650 grammes de cet acide formique. Pour l'obtenir anhydre, on le transforme en sel de sodium, que l'on distille avec l'acide oxalique sec.

On l'obtient plus pur en faisant bouillir l'acide formique étendu avec du carbonate de plomb, et filtrant bouillant. Par refroidissement, il se dépose de belles aiguilles de formiate de plomb que l'on pulvérise, l'on sèche et l'on décompose à une douce chaleur par l'hydrogène sulfuré sec.

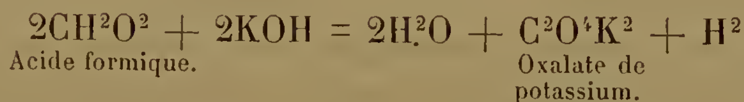
Propriétés. — L'acide formique est un liquide incolore, d'odeur piquante, cristallisant à 0° et fondant à + 8°. La densité est 1,223 à 0°. Il bout à 99°. C'est un acide énergique, qui forme des sels bien définis.

Les corps avides d'eau décomposent l'acide formique en dégageant de l'oxyde de carbone.



$$CO^2H^2 = H^2O + CO$$

Les alcalis le transforment en oxalate, en dégageant de l'hydrogène.



$$\underset{\text{Acide formique.}}{2CH^2O^2} + 2KOH = 2H^2O + \underset{\text{Oxalate de potassium.}}{C^2O^4K^2} + H^2$$

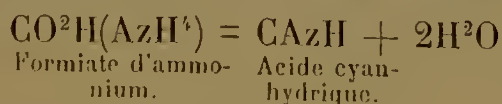
Le rhodium métallique, certains ferments, le décomposent en acide carbonique et d'hydrogène



$$CH^2O^2 = CO^2 + H^2$$

Dans toutes ces réactions, l'acide formique nous apparait comme une source d'oxyde de carbone ou d'hydrogène. C'est donc un réducteur puissant. Il réduit en effet à l'état métallique les sels de cuivre, du mercure et d'argent.

Le *formiate d'ammonium* s'obtient en saturant l'acide formique par un courant de gaz ammoniaque; il cristallise difficilement en prismes groupés, très déliquescents. Quand on le chauffe à 180°, il se décompose en acide cyanhydrique et en eau.



$$\underset{\text{Formiate d'ammonium.}}{CO^2H(AzH^4)} = \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} + 2H^2O$$

Le *formiate de baryum* cristallise en prismes rhombiques, solubles dans 4 parties d'eau.

Celui de *strontium* $(CHO^2)^2Sr,2H^2O$ se présente en magnifiques octaèdres réguliers.

Le *formiate de plomb* se prépare en saturant l'acide formique très étendu par le carbonate de plomb, et filtrant bouillant. Il se dépose par refroidissement en longues aiguilles peu solubles dans l'eau, et assez reconnaissables pour permettre souvent de caractériser l'acide formique.

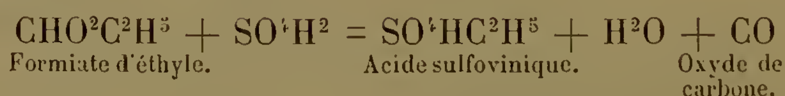
Formiate de méthyle CHO^2CH^3. On le prépare en faisant arriver peu à peu dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et contenant 10 parties de formiate de calcium, 13 parties d'alcool méthylique saturé de gaz chlorhydrique.

Après avoir laissé quelque temps en contact, on distille, on sature le liquide distillé par la soude, on ajoute un excès de sel marin qui sépare une couche insoluble de formiate de méthyle. Après l'avoir décanté on l'additionne de son poids de chlorure de calcium, et on distille au bain-marie 24 heures après la masse devenue sèche.

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à 32°. Sa densité à 0° est 0,9928.

Formiate d'éthyle $CHO^2C^2H^5$. On pourrait le préparer comme le formiate de méthyle, mais on l'obtient plus simplement en chauffant au réfrigérant ascendant un mélange de glycérine, d'acide oxalique et d'alcool. Lorsque le dégagement d'acide carbonique a cessé, on distille l'éther formique.

C'est un liquide incolore, bouillant à 55°, doué d'une odeur de noyaux de pèches, il se dissout dans 9 parties d'eau à 18°. L'acide sulfurique le décompose à chaud en oxyde de carbone et acide éthylsulfurique



$$\underset{\text{Formiate d'éthyle.}}{CHO^2C^2H^5} + SO^4H^2 = \underset{\text{Acide sulfovinique.}}{SO^4HC^2H^5} + H^2O + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO}$$

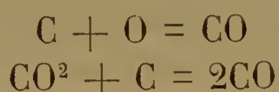
Formiate d'amyle. On l'obtient comme le formiate d'éthyle en remplaçant l'alcool ordinaire par l'alcool amylique. Il bout à 122°. Sa densité à 21° est 0,8743.

Nous décrirons à la suite de l'acide formique l'oxyde de carbone qui n'en diffère que par les éléments de l'eau, et les carbylamines que l'on peut considérer comme des dérivés amidés de l'oxyde de carbone.

OXYDE DE CARBONE CO

243. — Ce composé a été découvert à la fin du siècle dernier par Priestley; sa composition et sa densité conduisent à la formule CO. On doit donc admettre ou que le carbone y est diatomique, ou que l'oxygène y est tétratomique. Le fait que l'oxyde de carbone fixe, soit du chlore, soit de l'oxygène, fait pencher vers la première interprétation. Il est encore à remarquer que le soufre, fréquemment tétratomique, ne donne pas avec le carbone de composé comparable à l'oxyde de carbone. Sauf les carbylamines qui présentent une structure analogue, celui-ci ne peut être rapproché d'aucun autre composé de la chimie organique.

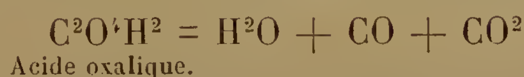
Modes de production. — L'oxyde de carbone se produit par la combustion incomplète du carbone soit dans l'oxygène soit dans l'acide carbonique



$$C + O = CO$$
$$CO^2 + C = 2CO$$

L'eau est décomposée au rouge par le charbon en donnant de l'oxyde de carbone.

Les formiates et les oxalates en produisent par leur décomposition pyrogénée.

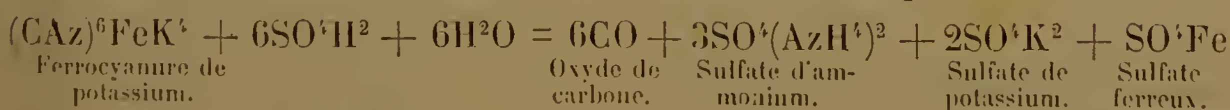


$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2O^4H^2} = H^2O + CO + CO^2$$

Préparation. — On peut utiliser la décomposition par le charbon de certains oxydes métalliques irréductibles par la chaleur seule, tel que l'oxyde de zinc. On chauffe dans une cornue de grès de l'oxyde de zinc avec $\frac{1}{6}$ de son poids de charbon. Le gaz ainsi obtenu est très pur.

On peut encore décomposer l'acide oxalique par l'acide sulfurique, en chauffant le mélange des deux dans un ballon et lavant le gaz dans plusieurs flacons renfermant de la potasse caustique. Cette réaction fournit une grande quantité d'oxyde de carbone, mais elle est souvent tumultueuse, et il est difficile de débarrasser entièrement le gaz de l'acide carbonique qui l'accompagne.

Dans les laboratoires, on se sert plus fréquemment du procédé suivant : le ferrocyanure de potassium chauffé avec 8 à 10 parties d'acide sulfurique, se dédouble en donnant de l'oxyde de carbone mélangé d'une petite quantité d'acide cyanhydrique



$$\underset{\text{Ferrocyanure de potassium.}}{(CAz)^6FeK^4} + 6SO^4H^2 + 6H^2O = \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{6CO} + \underset{\text{Sulfate d'ammonium.}}{3SO^4(AzH^4)^2} + \underset{\text{Sulfate de potassium.}}{2SO^4K^2} + \underset{\text{Sulfate ferreux.}}{SO^4Fe}$$

La réaction est terminée quand le mélange est entièrement liquéfié. Le gaz qui se dégage est lavé à la potasse pour retenir la petite quantité d'acides cyanhydrique ou sulfureux qui pourrait l'accompagner, puis séché sur l'acide sulfurique.

244. Propriétés. — L'oxyde de carbone est un gaz incolore, inodore, peu soluble dans l'eau qui n'en dissout que $\frac{1}{40}$ de son volume. Il reste gazeux à — 29° et à la pression de 300 atmosphères, mais il se condense en un brouillard si l'on détend brusquement le mélange (Cailletet).

Il est formé avec dégagement de chaleur en partant des éléments ($30^{cal},150$).

Il s'unit directement au chlore ($+18^{cal},8$) mais non au brome ni à l'iode; la combinaison a lieu à volumes égaux et sous l'influence de la lumière solaire.

L'oxyde de carbone s'unit avec l'oxygène en présence d'un corps incandescent; il faut 2 volumes d'oxyde de carbone pour 1 volume d'oxygène, et le corps ainsi produit est l'acide carbonique. Aussi est-ce un réducteur puissant; la plupart des oxydes métalliques lui cèdent de l'oxygène et se convertissent en métal; aussi joue-t-il un grand rôle dans la métallurgie, et spécialement dans celle du fer.

Le fer métallique et la fonte en fusion en dissolvent une assez grande quantité.

C'est peut-être à cela qu'il doit la propriété de passer facilement à travers les parois de fer chauffées au rouge sombre. Il se dissocie à une température élevée; ainsi dans le tube chaud-froid de Sainte-Claire Deville, il donne un dépôt de charbon.

Les solutions acide et ammoniacale de chlorure cuivreux absorbent vivement l'oxyde de carbone et laissent déposer des paillettes cristallines ayant pour formule $4Cu^2Cl^2,3CO,8H^2O$ (1) combinaison qui se dissocie rapidement.

L'oxyde de carbone réagit vivement sur le sang artériel dont il déplace l'oxygène volume pour volume (Cl. Bernard). Il forme avec l'hémoglobine une combinaison qui est rouge comme l'oxyhémoglobine, mais qui en diffère en ce qu'elle n'est pas réductible, et par conséquent ne noircit pas sous l'influence des réduc-

(1) Il serait possible que les cristaux eussent déjà perdu un peu d'oxyde de carbone au moment où on les a analysés et qu'ils répondissent à la formule plus simple $CuCl^2,CO,2H^2O$.

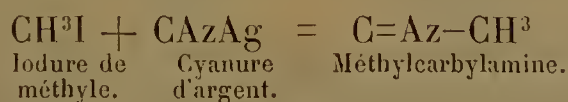
teurs. Cette propriété sert à rechercher de petites quantités d'oxyde de carbone dans un mélange gazeux. On l'agite avec une goutte de sang délayée dans 2 à 3 centimètres cubes d'eau, et l'on fait agir un réducteur tel que l'hydrosulfite de sodium ; la coloration ne change pas. La réaction est beaucoup plus sensible et plus précise si l'on observe alors le sang au spectroscope. Au lieu de présenter les deux raies de l'hémoglobine réduite, il n'en montre qu'une située environ entre les deux.

L'oxyde de carbone est un violent poison, à cause de son action sur les globules sanguins qu'il rend incapables de servir aux échanges gazeux. Aussi comprend-on que l'absorption incessante de quantités même minimes produite par un appareil de chauffage à tirage insuffisant, puisse amener à la longue de graves accidents. On doit donc éviter tout appareil de chauffage où les produits de la combustion doivent passer sur une colonne de charbon chauffé, conditions éminemment propres à la production de l'oxyde de carbone.

CARBYLAMINES

245. — Les carbylamines ont été découvertes presque simultanément par M. A. Gautier, puis par W. Hofmann. Elles se rattachent à l'acide formique, car elles donnent par hydratation de l'acide formique et une ammoniaque composée, et, comme l'oxyde de carbone, elles contiennent un atome de carbone diatomique. Il est à remarquer qu'elles sont isomères avec les nitriles, ce qui leur a valu le nom d'*isocyanures* qui leur est quelquefois donné.

Méthylcarbylamine. — On l'obtient en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le cyanure d'argent sec



$$\underset{\text{Iodure de méthyle.}}{CH^3I} + \underset{\text{Cyanure d'argent.}}{CAzAg} = \underset{\text{Méthylcarbylamine.}}{C{=}Az{-}CH^3}$$

Le mélange des deux corps, chauffé en tubes scellés à 130-140° pendant quelques heures, se prend en une bouillie cristalline de cyanure double que l'on dessèche et que l'on distille avec une solution concentrée de cyanure de potassium.

La méthylcarbylamine vient surnager dans le liquide distillé. On la recueille, on la dessèche et on la rectifie (A. Gautier).

On peut encore l'obtenir en traitant par la potasse caustique un mélange de méthylamine et de chloroforme



$$\underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3} + \underset{\text{Méthylamine.}}{CH^3AzH^2} + 3KOH = \underset{\text{Méthylcarbylamine.}}{C{=}Az{-}CH^3} + 3KCl + 3H^2O$$

Ce procédé est surtout employé pour préparer les carbylamines de la série aromatique, où le précédent ne réussirait pas à cause de la stabilité des dérivés iodés (Hofmann).

C'est un liquide incolore, d'une odeur horrible, qui bout à 58-59° et se solidifie à—45°. Sa densité à 14° est 0,7557.

Elle s'unit facilement aux hydracides et aux iodures alcooliques formant des sels qui sont décomposés par l'eau, en donnant de l'acide formique et de la méthylamine :

$$C{=}Az{-}CH^3.HCl + 2H^2O = CO^2H^2 + AzH^2CH^3.HCl$$

Chlorhydrate de méthylcarbylamine. — Acide formique. — Chlorhydrate de méthylamine.

L'hydrogène naissant ne l'attaque pas, mais les oxydants, tels que l'oxyde de mercure, la convertissent en *méthylcarbimide* $CO{=}AzCH^3$ ou isocyanate de méthyle.

Ethylcarbylamine $C{=}Az\,C^2H^5$. Sa préparation et ses propriétés sont analogues à celles de la méthylcarbylamine. Elle bout à la température de 78-79° et ne se solidifie pas à—68°. Sa densité à +4° est, 0,7588.

FORMIAMIDE $CHO{-}AzH^2$

246. — La déshydratation ménagée du formiate d'ammonium fournit une petite quantité de formiamide. mais on l'obtient plus facilement en traitant par l'ammoniaque le formiate d'éthyle. On l'obtient encore en traitant une solution de cyanate de potassium par l'amalgame de sodium

$$COAzH + H^2 = CHO{-}AzH^2$$

Acide cyanique. — Formiamide.

C'est un liquide incolore, bouillant à 190-192° en se décomposant partiellement en oxyde de carbone et ammoniaque (Hofmann)

$$CHO{-}AzH^2 = CO + AzH^3$$

Formiamide.

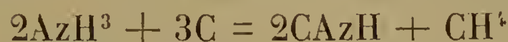
Elle distille sans décomposition lorsque l'on diminue la pression de façon à ramener son point d'ébullition au-dessous de 140°. L'anhydride phosphorique la convertit en acide cyanhydrique en lui enlevant de l'eau

$$CHO{-}AzH^2 = H^2O + CAzH$$

Formiamide. — Acide cyanhydrique.

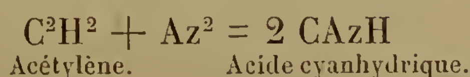
NITRILE FORMIQUE OU ACIDE CYANHYDRIQUE CAzH

247. — Ce composé prend donc naissance quand on déshydrate le formiate d'ammonium ou la formiamide, et cette réaction montre bien qu'il est le nitrile formique. Il a été découvert par Scheele en 1782 et étudié principalement par Gay Lussac (1811). Il se forme par l'action au rouge du charbon sur l'ammoniaque



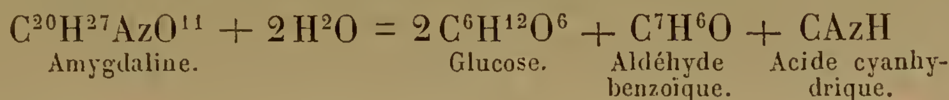
$$2AzH^3 + 3C = 2CAzH + CH^4$$

L'acétylène s'unit à l'azote sous l'influence de l'effluve électrique en donnant l'acide cyanhydrique (Berthelot)



$$\underset{\text{Acétylène.}}{C^2H^2} + Az^2 = \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{2\,CAzH}$$

Enfin on le rencontre dans la nature, soit libre (suc du Jatropha manioc) soit à l'état de combinaisons facilement dissociables, telles que l'*amygdaline*, glucoside qui se dédouble d'après l'équation :



$$\underset{\text{Amygdaline.}}{C^{20}H^{27}AzO^{11}} + 2\,H^2O = \underset{\text{Glucose.}}{2\,C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^7H^6O} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH}$$

Préparation. — On chauffe au bain de sable un mélange de

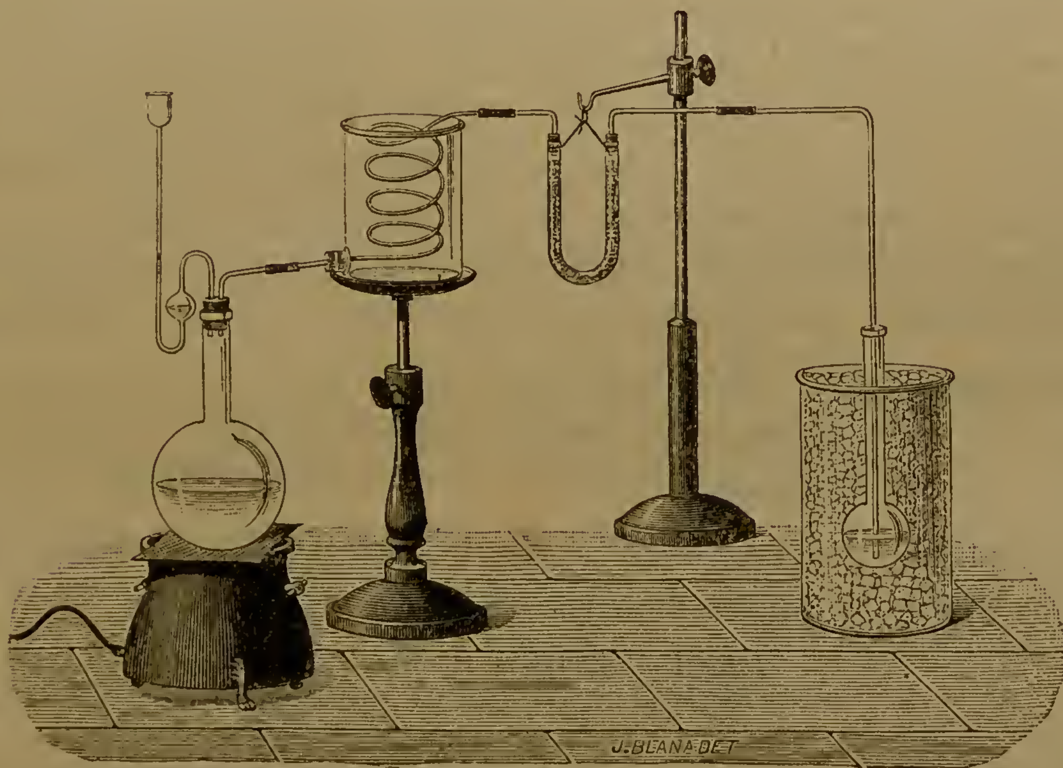
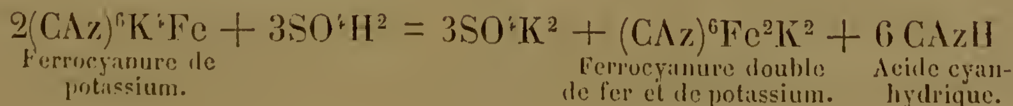


Fig. 29.

10 parties de ferrocyanure de potassium, 8 parties d'acide sulfurique, 14 parties d'eau.



$$\underset{\text{Ferrocyanure de potassium.}}{2(CAz)^6K^4Fe} + 3SO^4H^2 = 3SO^4K^2 + \underset{\text{Ferrocyanure double de fer et de potassium.}}{(CAz)^6Fe^2K^2} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{6\,CAzH}$$

On voit que ce procédé ne fournit que la moitié de l'acide cyanhydrique que renfermait le ferrocyanure (18 0/0 du ferrocyanure).

Si l'on veut obtenir une simple solution d'acide cyanhydrique, on introduit le ferrocyanure avec 4 parties de sable dans un ballon muni d'un appareil réfrigérant, on y verse le mélange d'eau et d'acide sulfurique préalablement refroidi, puis on distille. Pour l'obtenir anhydre, on fait passer les vapeurs d'acide cyanhydrique et d'eau dans un réfrigérant chauffé à 30° et dans des tubes en U contenant du chlorure de calcium. L'eau est retenue tandis que l'acide cyanhydrique vient se condenser dans le matras entouré d'un mélange réfrigérant qui se trouve à la suite du tube en U (fig. 29).

Propriétés. — L'acide cyanhydrique est un liquide incolore, d'une odeur suffocante, rappelant les amandes amères. Il bout à 26°,5 et se prend à —15° en une masse cristalline. Sa densité est 0,7. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'acide cyanhydrique parfaitement pur s'altère spontanément en se transformant en une masse noire. Cette altération est d'autant plus rapide que le chlorure de calcium sur lequel on l'a séché est plus alcalin. L'acide cyanhydrique se conserve mieux quand on l'additionne d'une trace d'un acide minéral.

L'acide cyanhydrique s'unit avec les hydracides en donnant des combinaisons cristallisées que l'eau détruit en les transformant lentement en acide formique

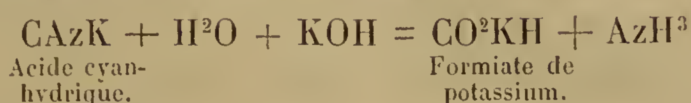
$$\underset{\text{Chlorhydrate d'acide cyanhydrique.}}{CAzH.HCl} + 2H^2O = AzH^4Cl + \underset{\text{Acide formique.}}{CO^2H^2}$$

Les alcalis donnent avec le nitrile formique des dérivés métalliques que l'on appelle des cyanures

$$\underset{\text{Nitrile formique.}}{CAzH} + KOH = H^2O + \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{CAzK}$$

Ces cyanures sont susceptibles de faire des doubles décompositions comme de véritables sels, de régénérer l'acide cyanhydrique quand on les traite par un acide énergique, de s'unir entre eux pour former des cyanures doubles. Et l'existence de ces cyanures est d'autant plus intéressante que les nitriles homologues ne forment pas de dérivés métalliques comparables.

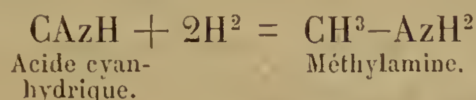
L'ébullition avec l'eau ou mieux avec les alcalis convertit les cyanures en formiates et ammoniaque



$$CAzK + H^2O + KOH = CO^2KH + AzH^3$$

Acide cyanhydrique. — Formiate de potassium.

L'hydrogène naissant se fixe aisément sur l'acide cyanhydrique et le convertit en méthylamine



$$CAzH + 2H^2 = CH^3{-}AzH^2$$

Acide cyanhydrique. — Méthylamine.

Enfin le chlore, le brome et l'iode, donnent avec l'acide cyanhydrique des produits de substitution, les *chlorure*, *bromure* ou *iodure de cyanogène*, mais ces composés n'appartiennent plus à la série formique, car leur hydratation donne, non pas l'acide formique, mais l'acide carbonique.

L'acide cyanhydrique anhydre est l'un des poisons les plus énergiques que l'on connaisse : 5 centigrammes suffisent pour amener la mort chez un homme. L'acide étendu est plus maniable et est quelquefois employé en médecine à cause de son action sédative extrêmement puissante ; sa grande altérabilité le fait remplacer habituellement par l'eau distillée de laurier cerise ou d'amandes amères où la proportion d'acide cyanhydrique est suffisamment faible pour que l'on n'ait pas d'erreurs à redouter.

Recherche et dosage. — L'acide cyanhydrique présente des réactions très sensibles qui permettent de le retrouver facilement.

1° Il précipite le nitrate d'argent absolument comme l'acide chlorhydrique, et le précipité est de même insoluble dans l'acide azotique et soluble dans l'ammoniaque. Ce précipité, séché, puis chauffé dans un petit tube, noircit en donnant de l'argent métallique, tandis que le chlorure d'argent fond simplement ; il se dégage au même temps du cyanogène que l'on peut enflammer et dont la flamme pourpre est caractéristique.

2° L'acide cyanhydrique peut être caractérisé à l'état de bleu de Prusse. Pour cela, on ajoute à la solution d'abord un peu de potasse, puis un mélange de sulfates ferreux et ferrique. La liqueur se prend en une gelée d'hydrate de fer que l'on redissout dans l'acide chlorhydrique. Le bleu de Prusse, qui y est insoluble, apparait en suspension dans le liquide.

3° La liqueur à essayer est évaporée sur un verre de montre

avec une ou deux gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque qui transforme l'acide cyanhydrique en sulfocyanure d'ammonium. On reprend par l'eau et on ajoute une goutte de chlorure ferrique qui donne une belle coloration rouge sang.

Si l'on avait à caractériser une trace d'acide cyanhydrique mélangé à une grande quantité de matières étrangères, il faudrait rendre le liquide acide au moyen d'acide sulfurique, puis le distiller, et rechercher l'acide cyanhydrique dans les portions moyennes et non dans les premières, comme on le fait généralement. Il faut en outre s'assurer que la liqueur primitive ne renfermait pas de ferrocyanure de potassium qui donnerait de l'acide cyanhydrique dans ces conditions.

Le procédé de dosage le plus simple de l'acide cyanhydrique consiste à le titrer au moyen d'une solution d'iode renfermant 40 grammes par litre; on verse peu à peu cette solution dans 10 centimètres cubes de la liqueur à essayer additionnée de quelques gouttes de solution d'amidon, jusqu'à ce que l'on obtienne une coloration bleue persistante, et on lit sur la burette la quantité de la solution d'iode employée. Chaque centimètre cube correspond à $4^{mg}25$ d'acide cyanhydrique. Mais il est bon de remarquer que ce procédé ne serait possible que dans une liqueur ne renfermant que de l'eau et de l'acide cyanhydrique, l'iode étant de même ramené à l'état d'acide iodhydrique par les corps réducteurs tels que l'acide arsénieux, l'acide sulfureux, etc.

CHLORHYDRATE D'ACIDE CYANHYDRIQUE CAzH,HCl

248. — L'acide cyanhydrique, saturé de gaz chlorhydrique, s'y combine quand on le chauffe en vase clos vers 40°. Après refroidissement, on le sature de nouveau de gaz chlorhydrique, on le ferme, on le chauffe et ainsi de suite jusqu'à ce que le tout soit pris en une masse de cristaux blancs que l'on sèche dans le vide (A. Gautier).

Ce chlorhydrate est très hygrométrique, il se dissocie rapidement à l'air. Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther.

L'*iodhydrate* CAzH,HI s'obtient de même et présente la même apparence.

Le *bromhydrate* renfermerait un excès d'acide bromhydrique et correspondait à la formule 2CAzH,3HBr

DÉRIVÉS MÉTALLIQUES DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE.

249. — Gay-Lussac, frappé de l'analogie que présentaient les acides chlorhydrique et cyanhydrique, admit dans ce dernier l'existence du groupe CAz qu'il appela *cyanogène* (Cy) (1) et qui jouerait dans ces composés le rôle du chlore dans l'acide chlorhydrique et les chlorures. On obtenait alors les deux séries :

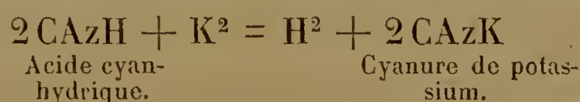
Cl^2	$(Cy)^2$	Cyanogène.
HCl	HCy	Acide cyanhydrique.
RCl	RCy	Cyanures.
HClO	HCyO	Acide cyanique.

Les cyanures possèdent en outre, comme les chlorures, une grande tendance à former des sels doubles, soit entre eux, soit avec les chlorures.

Ces cyanures doubles sont, tantôt faiblement unis, et alors ils se séparent facilement en leurs générateurs, possédant chacun leurs réactions propres, tantôt au contraire ces cyanures doubles forment un nouveau composé où les réactions des corps primitifs sont masquées ; c'est ainsi que le ferrocyanure de potassium ne donne ni les réactions caractéristiques du fer, ni celles des cyanures en général ; en revanche ils possèdent des propriétés bien spéciales.

CYANURE DE POTASSIUM CAzK

250. — Le cyanure de potassium prend naissance : 1° quand on fait réagir le cyanogène ou l'acide cyanhydrique sur le potassium



$$2\,CAzH + K^2 = H^2 + 2\,CAzK$$

Acide cyanhydrique. — Cyanure de potassium.

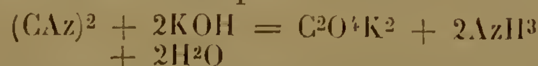
2° Lorsque l'on fait passer de l'azote sur du charbon chauffé au rouge et contenant une petite quantité d'alcali ou d'un carbonate alcalin ;

(1) Il est à remarquer que le cyanogène libre $\begin{matrix} CAz \\ | \\ CAz \end{matrix}$ ne saurait être comparé au chlore $\begin{matrix} Cl \\ | \\ Cl \end{matrix}$. En effet l'affinité des deux atomes de chlore l'un pour l'autre est faible et la plupart des réactifs la séparent l'un de l'autre



$$Cl^2 + 2KOH = KCl + ClOK + H^2O$$

tandis que, dans le dicyanogène, les deux atomes de carbone restent unis ; ainsi la potasse le transforme en oxalate de potassium



$$(CAz)^2 + 2KOH + 2H^2O = C^2O^4K^2 + 2AzH^3$$

Le cyanogène est donc le nitrile oxalique et nous le décrirons avec cet acide.

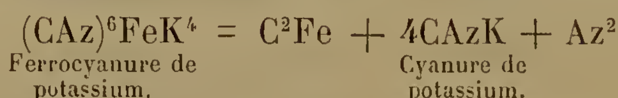
3° Quand on décompose le nitrate ou le nitrite de potassium par une matière carbonée



$$2AzO^3K + 5C = 2CAzK + 3CO^2$$

On l'obtient généralement par la décomposition du ferrocyanure de potassium, soit seul, soit en présence des alcalis :

On prive ce sel de son eau de cristallisation, on l'introduit dans un creuset et on chauffe au rouge cerise. La masse refroidie est reprise par l'eau ou l'alcool bouillant, filtrée rapidement et évaporée. La décomposition a lieu d'après l'équation



$$\underset{\text{Ferrocyanure de potassium.}}{(CAz)^6FeK^4} = C^2Fe + \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{4CAzK} + Az^2$$

On obtient un meilleur rendement en calcinant au rouge sombre un mélange de 8 parties de ferrocyanure de potassium sec et de 3 parties de carbonate de potassium. La masse fond et devient limpide. On la coule alors en plaques.

Propriétés. — Le cyanure de potassium cristallise en octaèdres réguliers anhydres, très fusibles, volatils sans décomposition au rouge blanc; il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool; sa réaction est alcaline.

Le cyanure de potassium attire l'eau et l'acide carbonique de l'air qui le décomposent en dégageant de l'acide cyanhydrique. L'ébullition de sa solution le convertit en formiate de potassium et ammoniaque. Il s'oxyde facilement en se transformant en cyanate CAzOK. Aussi est-ce un réducteur puissant; la plupart des oxydes métalliques sont décomposés quand on les fond avec du cyanure de potassium. En solution, il dissout un grand nombre d'oxydes métalliques en donnant des cyanures doubles.

Fondu avec du soufre, le cyanure de potassium se convertit en sulfocyanate CAzSK.

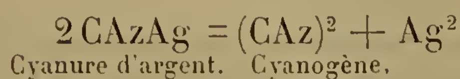
Usages. — Le cyanure de potassium est employé en photographie pour fixer les épreuves. Il sert à dissoudre les cyanures d'or et d'argent nécessaires aux bains de virage et aux bains de dorure et d'argenture électrique. Enfin il a été employé en médecine; mais on l'a abandonné à juste titre.

CYANURE D'ARGENT CAzAg

251. — On l'obtient en précipitant une solution de nitrate d'argent par du cyanure de potassium et ayant soin de ne pas mettre

un excès de ce dernier. Il se forme un précipité blanc caillebotté, semblable au chlorure d'argent, que l'on lave à l'eau et l'on sèche.

La chaleur le décompose en argent métallique et cyanogène (et paracyanogène)



$$\underset{\text{Cyanure d'argent.}}{2\,CAzAg} = \underset{\text{Cyanogène.}}{(CAz)^2} + Ag^2$$

Il se dissout facilement dans l'ammoniaque, et la solution laisse déposer des prismes clinorhombiques ayant pour formule $CAzAg, AzH^3$.

Il se dissout aussi dans le cyanure de potassium, et, par refroidissement de la solution saturée à chaud, on obtient des lames hexagonales d'un cyanure double $(CAz)^2AgK$. Ce sel est soluble dans 47 parties d'eau à 15°. Sa réaction est alcaline. Il ne tache pas les doigts et ne noircit pas à la lumière.

CYANURES D'OR

252. — On connaît deux cyanures d'or $AuCAz$ et $Au(CAz)^3$ qui sont sans intérêt ; il n'en est pas de même du cyanure double d'or et de potassium $(CAz)^2AuK$. On obtient ce sel en précipitant le chlorure d'or par l'ammoniaque, lavant bien le précipité, et le dissolvant dans une solution bouillante de cyanure de potassium. Le cyanure double se dépose par refroidissement.

Le cyanure double d'or et de potassium est soluble dans 7 parties d'eau froide et dans une demi-partie d'eau bouillante. Le cuivre et l'argent se recouvrent d'une couche d'or quand on les place dans une solution de ce sel. Cette couche est homogène et résistante, aussi l'emploie-t-on habituellement pour la dorure galvanique.

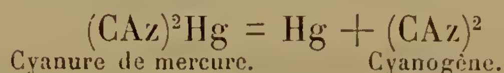
CYANURE DE MERCURE $(CAz)^2Hg$

253. — Le cyanure de mercure a servi pendant longtemps à préparer l'acide cyanhydrique et le cyanogène. On l'obtenait alors de la façon suivante : 40 parties de bleu de Prusse et 3 parties d'oxyde mercurique sont porphyrisées, puis mises à bouillir avec 25 parties d'eau distillée. On filtre la liqueur bouillante et l'on chauffe de nouveau le résidu avec 15 parties d'eau. Les liqueurs filtrées, évaporées, laissent déposer le cyanure de mercure.

Il est plus commode de l'obtenir en dissolvant de l'oxyde mercurique dans un excès d'acide cyanhydrique et faisant cristal-

liser la liqueur. Il importe dans ce cas de mettre un excès d'acide cyanhydrique, car l'oxyde de mercure se dissout facilement dans le cyanure en donnant des oxycyanures difficilement cristallisables.

Propriétés. — Le cyanure de mercure cristallise en prismes diclinorhombiques anhydres, inaltérables à l'air ; ils sont solubles dans 8 parties d'eau, insolubles dans l'alcool. La chaleur le décompose, quand il est parfaitement sec, en cyanogène et mercure



$$\underset{\text{Cyanure de mercure.}}{(CAz)^2Hg} = Hg + \underset{\text{Cyanogène.}}{(CAz)^2}$$

Quand il est humide, il se produit peu de cyanogène; on obtient alors de l'acide cyanhydrique, de l'anhydride carbonique et de l'ammoniaque.

Le chlore, le brome, l'iode, le décomposent en donnant un sel mercurique et du chlorure, bromure ou iodure de cyanogène.

Enfin le cyanure de mercure est susceptible de former des sels doubles avec un très grand nombre de sels.

FERROCYANURES

Nous avons déjà dit que les cyanures sont susceptibles de s'unir entre eux en formant des sels doubles très stables; les plus importants de ces composés sont ceux que forment les cyanures de fer, *ferrocyanures* ou *ferricyanures*, suivant que le fer y entre à l'état ferreux ou ferrique. Mais il serait inexact d'assimiler les ferrocyanures aux sels doubles proprement dits, car l'union du fer et du cyanogène est si intime qu'ils ne peuvent être séparés que par les réactifs les plus énergiques. Ainsi le sulfhydrate d'ammoniaque, la potasse, ne peuvent précipiter le fer, pas plus que le nitrate d'argent ne peut y déceler le cyanogène.

254. — Ferrocyanure de potassium $(CAz)^6FeK^4,3H^2O$. — Ce composé, qui sert à préparer tous les autres ferrocyanures, a été d'abord désigné sous le nom de *prussiate jaune*. C'est aujourd'hui un composé industriel d'une haute importance, aussi décrirons-nous sa fabrication avec quelques détails :

La méthode la plus anciennement employée consiste à chauffer des débris de substances animales (renfermant du carbone et de l'azote) avec de la limaille de fer et du carbonate de potassium. Les rognures de corne et de peau, le sang desséché, les vieux chiffons de laine, etc., sont d'abord chauffés en vases clos et dé-

gagent ainsi une certaine quantité d'ammoniaque que l'on recueille. Ils laissent un charbon fortement azoté que l'on introduit, mélangé de carbonate de potassium et de tournure de fer, dans un vase de fer fortement chauffé. Une vive réaction se déclare et la masse entre en fusion. On introduit une nouvelle quantité du mélange, et ainsi de suite jusqu'à ce que le creuset soit plein.

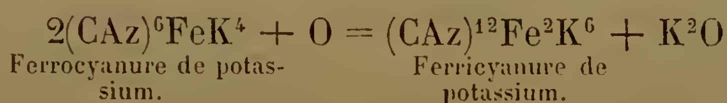
La masse est alors coulée, broyée et épuisée par l'eau chaude, qui abandonne par refroidissement le ferrocyanure en cristaux volumineux.

On peut encore obtenir le ferrocyanure de potassium en faisant passer un courant d'ammoniaque ou même d'azote, sur du charbon mélangé avec du carbonate de potassium ou de la baryte, et chauffé à une température élevée. Le cyanure qui prend naissance est précipité par le sulfate ferreux, et le précipité se dissout dans le carbonate de potassium en donnant du ferrocyanure.

Le sel pur cristallise avec trois molécules d'eau qu'il perd à 100° en devenant blanc. Hydraté, il se présente en des prismes clinorhombiques jaune citron, inaltérables à l'air. Il est soluble dans 4 parties d'eau froide, insoluble dans l'alcool.

Le ferrocyanure de potassium fond au-dessous du rouge en dégageant de l'azote et donnant du cyanure de potassium et du carbure de fer.

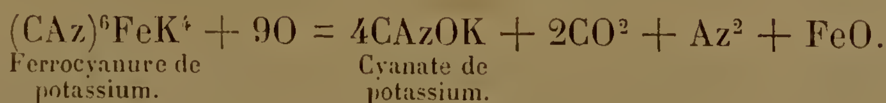
Les oxydants le transforment à froid en ferricyanure



$$2(CAz)^6FeK^4 + O = (CAz)^{12}Fe^2K^6 + K^2O$$

Ferrocyanure de potassium. — Ferricyanure de potassium.

Telle est l'action de l'ozone, du peroxyde de plomb, de l'eau de chlore ou de brome. A chaud, les oxydants et même l'oxygène de l'air le convertissent en cyanate de potassium

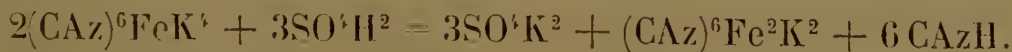


$$(CAz)^6FeK^4 + 9O = 4CAzOK + 2CO^2 + Az^2 + FeO.$$

Ferrocyanure de potassium. — Cyanate de potassium.

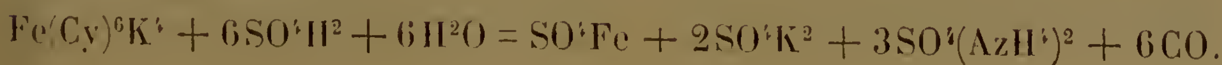
Fondu avec du soufre, il se convertit de même en sulfocyanate.

L'acide sulfurique étendu en dégage de l'acide cyanhydrique



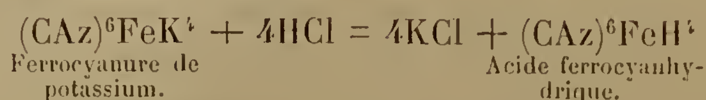
$$2(CAz)^6FeK^4 + 3SO^4H^2 = 3SO^4K^2 + (CAz)^6Fe^2K^2 + 6\,CAzH.$$

L'acide sulfurique concentré le décompose avec production d'oxyde de carbone.



$$Fe(Cy)^6K^4 + 6SO^4H^2 + 6H^2O = SO^4Fe + 2SO^4K^2 + 3SO^4(AzH^4)^2 + 6CO.$$

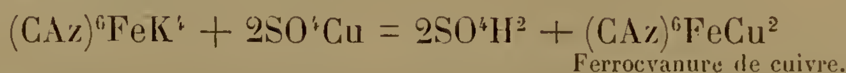
Les acides plus faibles, tels que l'acide chlorhydrique, agissent différemment; seul le potassium est déplacé, tandis que le fer reste uni à tout le cyanogène en formant un acide que l'on appelle l'*acide ferrocyanhydrique*.



$$(CAz)^6FeK^4 + 4HCl = 4KCl + (CAz)^6FeH^4$$

Ferrocyanure de potassium. — Acide ferrocyanhydrique.

Le ferrocyanure de potassium précipite par la plupart des sels métalliques en donnant des ferrocyanures où le potassium est remplacé par d'autres métaux



$$(CAz)^6FeK^4 + 2SO^4Cu = 2SO^4H^2 + (CAz)^6FeCu^2$$

Ferrocyanure de cuivre.

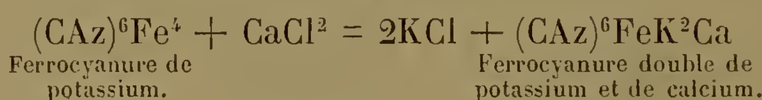
Ces précipités, fréquemment colorés, permettent, dans l'analyse minérale, de caractériser certains métaux :

Les sels de plomb et d'argent précipitent en blanc.

Ceux de cuivre en marron. Lorsque la solution est très diluée on obtient seulement une coloration pourpre.

Les sels ferreux donnent un précipité blanc, bleuissant rapidement à l'air. Les sels ferriques donnent un précipité bleu foncé de *bleu de Prusse*.

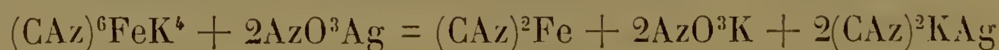
Avec certains sels métalliques, tels que ceux de calcium, de baryum et de strontium, on obtient des sels doubles, où la moitié seulement du potassium est substituée



$$(CAz)^6Fe^4 + CaCl^2 = 2KCl + (CAz)^6FeK^2Ca$$

Ferrocyanure de potassium. — Ferrocyanure double de potassium et de calcium.

Le nitrate d'argent donne également à froid un précipité de ferrocyanure d'argent, mais celui-ci est décomposé à l'ébullition : il se forme du cyanure ferreux et un cyanure double d'argent et de potassium



$$(CAz)^6FeK^4 + 2AzO^3Ag = (CAz)^2Fe + 2AzO^3K + 2(CAz)^2KAg$$

255. — Ferrocyanure ferrique ou bleu de Prusse. — Ce composé a été découvert en 1704 par un fabricant de couleurs de Berlin. Woodward décrivit en 1724 le procédé qui sert à l'obtenir et qui est encore employé aujourd'hui presque sans modification.

On mélange des solutions de 6 parties de sulfate ferreux et 6 parties de ferrocyanure de potassium, puis on y ajoute en agitant continuellement 1 partie d'acide sulfurique et 24 d'acide chlorhydrique. Le ferrocyanure ferreux d'abord produit s'oxyde

au contact de l'air. Pour compléter l'oxydation, on y ajoute au bout de quelques heures une solution de chlorure de chaux. Enfin on lave le précipité et on le dessèche. Le bleu de Prusse ainsi obtenu est un mélange; il renferme encore une certaine quantité de sels de potassium ainsi que des ferricyanures qui prennent naissance par l'oxydation du ferrocyanure par le chlorure de chaux. On l'obtient plus pur en précipitant le ferrocyanure de potassium par une solution très étendue de chlorure ferrique.

Le bleu de Prusse se présente en masses amorphes, renfermant $(CAz)^{18}Fe^3Fe^4,18H^2O$. Il est insoluble dans la plupart des dissolvants; cependant le tartrate d'ammonium le dissout avec une coloration violette, et l'acide oxalique avec une coloration bleue.

L'acide sulfurique concentré le dissout au donnant une masse poisseuse, d'où l'eau précipite de nouveau le bleu de Prusse.

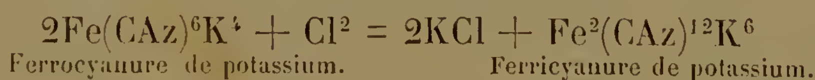
Les alcalis et les carbonates alcalins le détruisent à l'ébullition en précipitant de l'oxyde de fer et régénérant un ferrocyanure alcalin.

L'ébullition avec l'oxyde de mercure le transforme également en oxyde ferrosoferrique Fe^3O^4 et cyanure mercurique.

Bleu de Prusse soluble. — Le bleu de Prusse obtenu en précipitant le chlorure ferrique par un excès de ferrocyanure de potassium se dissout partiellement dans l'eau en lui communiquant une couleur bleue. L'évaporation de la solution laisse un ferrocyanure double de fer et de potassium $(CAz)^6Fe^2K^2$ facilement soluble dans l'eau, mais insoluble dans un excès de ferrocyanure de potassium.

256. — **Ferricyanures**. — Nous avons vu que les ferricyanures prennent naissance par l'action du chlore ou des oxydants sur les ferrocyanures. L'opération est terminée lorsque la solution ne précipite plus les sels ferriques. Il importe que le courant de chlore ne soit pas trop prolongé, sans quoi il se forme un produit secondaire, vert, qui empêche le ferricyanure de cristalliser.

La réaction peut être représentée par l'équation :



$$\underset{\text{Ferrocyanure de potassium.}}{2Fe(CAz)^6K^4} + Cl^2 = 2KCl + \underset{\text{Ferricyanure de potassium.}}{Fe^2(CAz)^{12}K^6}$$

Le ferricyanure de potassium se présente en magnifiques cristaux rouge grenat qui sont des prismes clinorhombiques. Ils sont facilement solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Traité par l'acide chlorhydrique étendu, il se convertit en acide ferricyanhydrique $Fe^2(CAz)^{12}H^6$, que l'on obtient plus facilement

en décomposant le ferricyanure de plomb par la quantité équivalente d'acide sulfurique dilué.

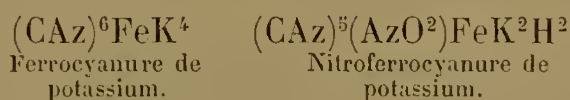
La plupart des ferricyanures sont insolubles dans l'eau et peuvent être préparés par double décomposition.

Les solutions des ferricyanures alcalins possèdent les caractères suivants : Elles ne précipitent pas les sels ferriques, mais leur communiquent une coloration rouge brun intense. Elles donnent avec les sels ferreux un magnifique précipité de *bleu de Turnbull*. Enfin elles donnent avec les sels de cuivre un précipité jaune clair.

Le ferricyanure de potassium en solution alcaline est fréquemment employé comme oxydant. Ainsi, il transforme l'iode en acide iodique, le soufre en acide sulfurique. La plupart des matières organiques sont également oxidées par cet agent. On obtient une oxydation encore plus énergique en utilisant comme oxydant un mélange de ferrocyanure de potassium et de chlorure ferrique.

NITROFERROCYANURES

257. — L'acide azotique réagit vivement sur les ferrocyanures, en donnant les nitroferrocyanures.



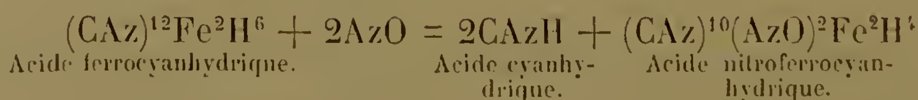
$(CAz)^6FeK^4$ — Ferrocyanure de potassium. $(CAz)^5(AzO^2)FeK^2H^2$ — Nitroferrocyanure de potassium.

Gerhardt admet que l'acide azotique transforme d'abord le ferrocyanure en ferricyanure en se réduisant en bioxyde d'azote, qui déplacerait à son tour une molécule d'acide cyanhydrique. Il double alors la formule de ces composés, qu'il écrit



$$(CAz)^{10}(AzO)^2Fe^2K^4.$$

On voit que ces deux formules ne diffèrent entre elles que par la présence de deux atomes d'hydrogène dont l'analyse ne peut guère démontrer la présence à cause du poids moléculaire très élevé de ces composés; on adopte aujourd'hui de préférence la seconde formule, l'acide nitroferrocyanhydrique prenant naissance d'une façon simple par l'action du bioxyde d'azote sur l'acide ferricyanhydrique



$$(CAz)^{12}Fe^2H^6 + 2AzO = 2CAzH + (CAz)^{10}(AzO)^2Fe^2H^4$$

Acide ferrocyanhydrique. — Acide cyanhydrique. — Acide nitroferrocyanhydrique.

Mais il faudrait également changer le nom de nitroferrocyanures, ces composés étant alors des *nitrosoferricyanures*.

258. Nitroferrocyanure de potassium. — On ajoute 2 parties d'acide azotique ordinaire étendu de son volume d'eau à 1 partie de ferrocyanure de potassium finement pulvérisé. Le mélange prend une couleur de café, et le sel se dissout. En même temps il se dégage de l'azote, de l'anhydride carbonique et un peu de cyanogène. Pour terminer la réaction, on chauffe doucement au bain-marie jusqu'à ce que la liqueur précipite les sels ferreux en vert foncé et non en bleu. On laisse alors refroidir, on sépare les cristaux de nitrate de potassium qui se séparent, et on neutralise par le carbonate de potassium. La liqueur est filtrée, puis évaporée. Il se dépose d'abord des cristaux de nitre, puis de nitroferrocyanure; on le purifie par une nouvelle cristallisation.

Ce sel est anhydre, il forme des prismes clinorhombiques rouge foncé, difficilement cristallisables. La lumière altère la solution. Il se dépose du bleu de Prusse et il se dégage du bioxyde d'azote.

259. Nitroferrocyanure de sodium. — Ce composé se prépare comme le précédent, mais on sature la solution par le carbonate de sodium au lieu de carbonate de potassium. Il cristallise en prismes rouges orthorhombiques, inaltérables à l'air. Il se dissout dans 2 fois et demie son poids d'eau à 15°.

Ces deux nitroferrocyanures sont fréquemment employés en analyse. Ils ont la propriété de donner une magnifique coloration pourpre avec les monosulfures alcalins, tandis qu'ils ne donnent rien avec l'acide sulfhydrique.

Oppenheim avait proposé à cause de cela de les employer pour déceler les alcalis libres. L'addition d'acide sulfhydrique puis de nitroprussiate fait apparaître la coloration pourpre caractéristique.

CYANURES DOUBLES DU COBALT, DU NICKEL ET DU MANGANÈSE

260. — Les métaux voisins du fer, tels que le chrome, le cobalt, le nickel et le manganèse, forment de même deux séries de cyanures doubles correspondant à leurs deux degrés d'oxydation.

Ces cyanures sont généralement bien cristallisés et offrent la plus grande analogie de propriétés et de formules avec les ferro et ferricyanures. Ils n'offrent pas suffisamment d'intérêt pour que nous les décrivions en détail.

PLATINOCYANURES

Les cyanures doubles du platine s'écartent comme formules et comme propriétés des cyanures précédents. Les mieux étudiés de ces composés sont les platinocyanures $(CAz)^4PtM^2$, découverts par Gmelin en 1843 (Voir Berzélius. Rapports annuels).

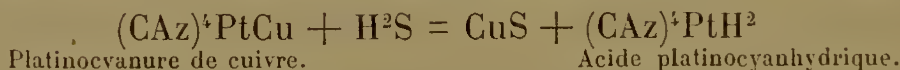
On obtient les platinocyanures solubles, en traitant le chlorure platineux par un cyanure alcalin. Les autres platinocyanures s'obtiennent par double décomposition. Le platine y est si intimement uni au cyanogène qu'il ne précipite plus par ses réactifs habituels; il y est donc *dissimulé*, comme le fer dans les ferrocyanures.

261. Platinocyanure de potassium $(CAz)^4PtK^2,3H^2O$. — On peut le préparer en versant goutte à goutte une solution concentrée de perchlorure de platine dans une solution également concentrée de cyanure de potassium jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On fait alors bouillir la liqueur, et le chlorure platinique se réduit aux dépens d'une portion du cyanure de potassium; en même temps le précipité se dissout, et par refroidissement de la liqueur, le platinocyanure cristallise.

Il se présente en longs prismes orthorombiques dichroïques, jaunes par réflexion, bleus par transmission. Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther.

Le sulfate de cuivre le précipite en vert, et le platinocyanure de cuivre ainsi produit se dissout dans l'ammoniaque et cristallise par évaporation de la solution en magnifiques octaèdres bleu azurés.

L'hydrogène sulfuré décompose le sel de cuivre en suspension dans l'eau en donnant l'acide *platinocyanhydrique* $(CAz)^4PtH^2$



$$(CAz)^4PtCu + H^2S = CuS + (CAz)^4PtH^2$$

Platinocyanure de cuivre. Acide platinocyanhydrique.

La solution aqueuse, filtrée pour séparer le sulfure de cuivre, est évaporée à sec, et le résidu mis à cristalliser dans l'alcool éthéré.

L'acide platinocyanhydrique cristallise en prismes irisés de toute beauté; il est déliquescent, soluble dans l'alcool et l'éther. C'est un acide assez énergique pour décomposer les carbonates alcalins.

Lorsque l'on fait agir les oxydants, ou le chlore, le brome, l'acide nitrique sur les platinocyanures, on obtient des composés que l'on a décrits sous le nom de *platinicyanures*. Mais il est à remarquer que ces composés entraînent avec eux une certaine proportion de l'agent qui a opéré la transformation.

Il paraît donc plus exact de les envisager comme des platino-cyanures oxydés, chlorés, nitrés; le platine, diatomique dans les composés précédents, redevient tétratomique dans ceux-ci.

DÉRIVÉS DE L'ACIDE CARBONIQUE.

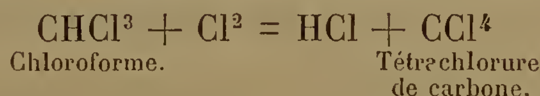
Ces composés représentent les produits ultimes de substitution du méthane CH^4 dont les 4 atomes d'hydrogène sont remplacés par des corps simples ou des radicaux.

Les plus importants sont : les dérivés chlorés et bromés; l'acide carbonique ou plutôt son anhydride; l'amide carbonique ou urée; le nitrile carbonique ou acide cyanique; le sulfure de carbone; les sulfo-urées et l'acide sulfocyanique.

Ces composés sont généralement très stables et ont ce caractère commun de donner par hydratation de l'anhydride carbonique.

TÉTRACHLORURE DE CARBONE ($C\,Cl^4$)

262. — Le tétrachlorure de carbone s'obtient en traitant le chloroforme par le chlore à la lumière solaire (Regnault)

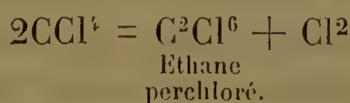


$$\underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3} + Cl^2 = HCl + \underset{\text{Tétrachlorure de carbone.}}{CCl^4}$$

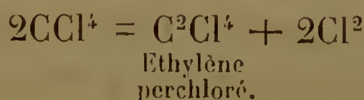
Il se forme également dans l'action du chlore sur un grand nombre de substances organiques. Mais le procédé le plus habituellement employé consiste à faire réagir le chlore sur du sulfure de carbone tenant en dissolution une petite quantité d'iode. Il se forme du perchlorure de carbone et du chlorure de soufre. On traite alors le liquide par une lessive de soude qui dissout le chlorure de soufre et l'excès de sulfure de carbone, on le sèche et on le rectifie.

Le perchlorure de carbone est un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à 78°. Sa densité à 0° est 1,6298. Il cristallise à — 25°. Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et l'éther.

La chaleur le décompose en chlore, éthane perchloré et éthylène perchloré



$$2CCl^4 = \underset{\text{Ethane perchloré.}}{C^2Cl^6} + Cl^2$$



$$2CCl^4 = \underset{\text{Ethylène perchloré.}}{C^2Cl^4} + 2Cl^2$$

L'amalgame de sodium substitue des atomes d'hydrogène à ceux de chlore en donnant du chloroforme $CHCl^3$, du chlorure de méthylène CH^2Cl^2, du chlorure de méthyle CH^3Cl et du méthane CH^4.

La potasse alcoolique le décompose à la longue en chlorure et carbonate de potassium



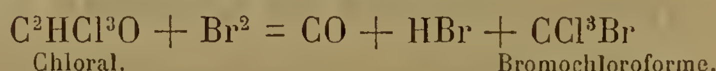
$$CCl^4 + 6KOH = 4KCl + CO^3K^2 + 3H^2O.$$

En même temps il se produit une petite quantité d'éthylène.

Le perchlorure de carbone, n'étant plus attaqué par le chlore, est souvent employé en chimie pour dissoudre les substances que l'on veut soumettre à l'action du chlore.

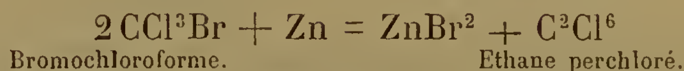
CHLOROBROMURE DE CARBONE

263. — Le bromochroloforme CCl^3Br prend naissance dans l'action à 170° du brome sur le chloroforme ou sur le chloral



$$\underset{\text{Chloral.}}{C^2HCl^3O} + Br^2 = CO + HBr + \underset{\text{Bromochloroforme.}}{CCl^3Br}$$

C'est un liquide incolore, bouillant à 104°. Sa densité à 0° est 2,063. Le zinc en poudre le décompose en éthane perchloré et bromure de zinc



$$\underset{\text{Bromochloroforme.}}{2\,CCl^3Br} + Zn = ZnBr^2 + \underset{\text{Ethane perchloré.}}{C^2Cl^6}$$

BROMURE DE CARBONE CBr^4

264. — On le prépare comme le chlorure correspondant en chauffant du sulfure de carbone avec du brome en présence d'iode ou de bromure d'antimoine.

Le bromure de carbone bout à 188 — 189° en se décomposant partiellement. Il cristallise en tables brillantes fusibles à 92°,5. Il est moins stable que le chlorure ; ainsi sa solution alcoolique se décompose déjà par l'ébullition.

TÉTRAIODURE DE CARBONE CI^4

265. — On l'obtient par double décomposition entre le tétrachlorure de carbone et l'iodure d'aluminium. On fait tomber goutte à goutte du tétrachlorure de carbone mélangé de son volume de sulfure de carbone, dans une solution saturée d'iodure d'aluminium dans le sulfure de carbone. Il faut opérer autant que possible à l'abri de l'air, et refroidir à 0° pour modérer la réaction.

Il se forme un dépôt de chlorure d'aluminium ; on le décante, on distille le sulfure de carbone au bain-marie, on lave le résidu à l'eau et au bisulfite de sodium, puis on le sèche et on le fait cristalliser dans le sulfure de carbone.

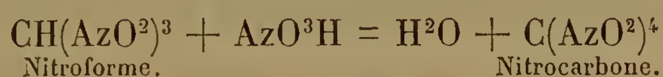
Il cristallise en octaèdres réguliers, rouges, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone. Sa densité à 20° est 4,32

Il se décompose facilement en mettant de l'iode en liberté.

L'oxygène le transforme à 100° en acide carbonique. La même transformation a lieu à la température ordinaire, quand il est en solution.

NITROCARBONE $C(AzO^2)^4$

266. — Le nitrocarbone se produit lorsque l'on chauffe pendant longtemps le nitroforme avec un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré

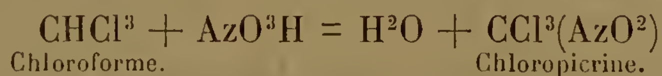


$$\underset{\text{Nitroforme.}}{CH(AzO^2)^3} + AzO^3H = H^2O + \underset{\text{Nitrocarbone.}}{C(AzO^2)^4}$$

Il forme une masse cristalline, fusible à + 13°, bouillant à 126°. Sa vapeur détone quand on la chauffe brusquement, mais il n'est pas inflammable. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

NITROMÉTHANE TRICHLORÉ $CCl^3(AzO^2)$

267. — Ce composé est connu depuis fort longtemps ; il avait été désigné sous le nom de *chloropicrine* parce qu'on l'a d'abord obtenu en distillant l'acide picrique avec le chlorure de chaux. Il se produit également quand on traite le chloroforme par l'acide nitrique

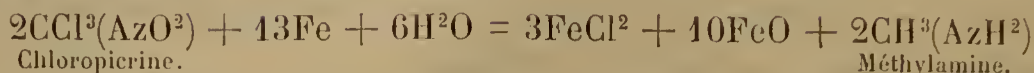


$$\underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3} + AzO^3H = H^2O + \underset{\text{Chloropicrine.}}{CCl^3(AzO^2)}$$

On le prépare en ajoutant à une bouillie épaisse de 45 parties de chlorure de chaux placée dans une cornue, une solution aqueuse saturée à 30° de 4 parties et demie d'acide picrique. La réaction commence d'elle-même et une partie de la chloropicrine distille. A la fin on distille tant qu'il passe quelque chose, on sépare la couche insoluble, on la sèche et on la rectifie.

C'est un liquide incolore, non combustible, bouillant à 112°.

La limaille de fer et l'eau la réduisent et la transforment en méthylamine



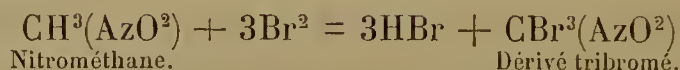
$$2CCl^3(AzO^2) + 13Fe + 6H^2O = 3FeCl^2 + 10FeO + 2CH^3(AzH^2)$$

Chloropicrine. Méthylamine.

On connaît également le *dinitrométhane dichloré* $CCl^2(AzO^2)^2$ qui prend naissance quand on distille le chlorure de naphtaline avec l'acide nitrique. C'est une huile incolore, qui détone lorsqu'on la chauffe, mais qui passe sans altération avec la vapeur d'eau.

NITROMÉTHANE TRIBROMÉ $CBr^3(AzO^2)$

268. — Ce composé, que l'on désigne aussi sous le nom de *bromopicrine*, peut être obtenu par l'action directe du brome sur le nitrométhane,



$$CH^3(AzO^2) + 3Br^2 = 3HBr + CBr^3(AzO^2)$$

Nitrométhane. Dérivé tribromé.

mais on peut l'obtenir comme le dérivé chloré correspondant en ajoutant une solution d'acide picrique à du bromure de chaux.

Il cristallise en prismes incolores, fusibles à + 10°. Sa densité à l'état liquide est 2,8. Il peut être distillé avec la vapeur d'eau ou dans le vide, mais non à la pression ordinaire.

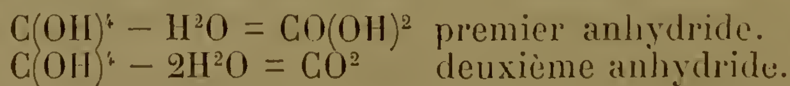
ACIDE CARBONIQUE

269.—Le tétrachlorure de carbone pourrait échanger ses atomes de chlore contre des oxhydryles en donnant l'acide carbonique normal, ou orthocarbonique



$$C(OH)^4$$

Mais ce composé n'est pas stable, il perd deux molécules d'eau au moment même de la production, et se transforme ainsi en anhydride carbonique CO^2. L'histoire de ce composé ayant été faite dans le premier volume avec celle des dérivés immédiats du carbone, nous n'y reviendrons pas. Rappelons cependant qu'il est fort remarquable que les sels de l'acide carbonique qui sont stables, ne correspondent généralement pas à l'acide orthocarbonique, mais bien à son premier anhydride



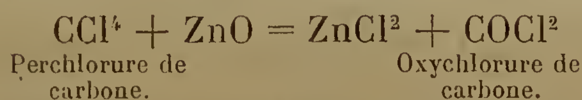
$$C(OH)^4 - H^2O = CO(OH)^2 \quad \text{premier anhydride.}$$
$$C(OH)^4 - 2H^2O = CO^2 \quad \text{deuxième anhydride.}$$

On connaît cependant quelques sels et surtout quelques éthers qui sont des orthocarbonates.

CHLORURE DE CARBONYLE ($COCl^2$)

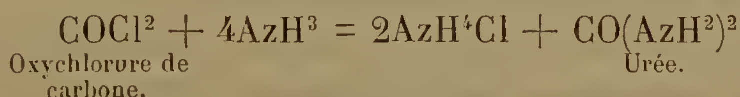
270. — Ce composé, que l'on appelle aussi gaz chloroxycarbonique ou gaz phosgène, a été découvert par Davy. Il s'obtient quand on fait fait agir le chlore sur l'oxyde de carbone sous l'influence de la lumière solaire. La combinaison se fait à volumes égaux, et si l'on fait passer le mélange gazeux dans un matras refroidi par un bon mélange réfrigérant, il se condense un liquide formé de chlorure de carbonyle tenant du chlore en dissolution. On le purifie en l'agitant avec du mercure.

On l'obtient encore en chauffant en vase clos à 200° de l'oxyde de zinc avec du perchlorure de carbone, d'après l'équation :



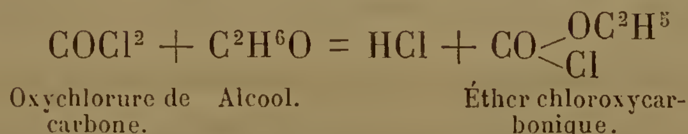
$$\underset{\text{Perchlorure de carbone.}}{CCl^4} + ZnO = ZnCl^2 + \underset{\text{Oxychlorure de carbone.}}{COCl^2}$$

C'est un gaz incolore, condensable à 8°, ne fumant pas à l'air, d'une odeur suffocante. L'eau le décompose en acides chlorhydrique et carbonique. L'ammoniaque le transforme en urée



$$\underset{\text{Oxychlorure de carbone.}}{COCl^2} + 4AzH^3 = 2AzH^4Cl + \underset{\text{Urée.}}{CO(AzH^2)^2}$$

Il ne forme pas de dérivé métallique, les bases le décomposant en chlorure et carbonate, mais avec les alcools anhydres il donne des éthers, les *chloroxycarbonates*, d'après l'équation :

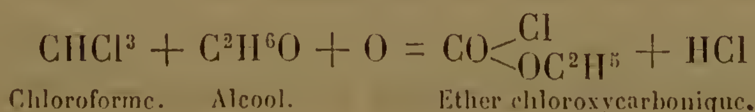


$$\underset{\text{Oxychlorure de carbone.}}{COCl^2} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} = HCl + \underset{\text{Éther chloroxycarbonique.}}{CO{<}^{OC^2H^5}_{Cl}}$$

Ces éthers sont décomposés immédiatement par l'eau ; aussi, pour les purifier, se contente-t-on de les distiller à plusieurs reprises sur du massicot bien sec.

Le *chloroxycarbonate méthyle* $COClOCH^3$ est un liquide incolore, d'une odeur très pénétrante. Il tombe au fond de l'eau qui le décompose rapidement.

Le *chloroxycarbonate d'éthyle* $CO{<}^{Cl}_{OC^2H^5}$ est très fluide, d'une odeur très irritante. Il bout à 94°, est insoluble dans l'eau froide, facilement décomposé par l'eau chaude. Il se produit quelquefois dans le chloroforme sous l'influence de l'oxygène de l'air et de la lumière



$$\underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + O = \underset{\text{Éther chloroxycarbonique.}}{CO{<}^{Cl}_{OC^2H^5}} + HCl$$

C'est lui qui constitue l'élément toxique du chloroforme altéré, où son odeur vive permet de le reconnaître.

A l'anhydride carbonique CO^2, correspond un dérivé sulfuré CS^2 qui n'est autre que le sulfure de carbone dont on a fait l'histoire dans le premier volume. Ce sulfure de carbone s'unit également aux sulfures alcalins pour former les sulfocarbonates comparables aux carbonates.

Mais l'acide sulfocarbonique ne peut pas plus être isolé de ses sels que l'acide carbonique lui-même.

DÉRIVÉS AMIDÉS ET IMIDÉS DE L'ACIDE CARBONIQUE

A l'acide carbonique $CO<^{OH}_{OH}$ peuvent correspondre une amide acide et une amide neutre $CO<^{OH}_{AzH^2}$ et $CO<^{AzH^2}_{AzH^2}$

La première ou *acide carbamique* n'est connue qu'à l'état de sels ou d'éthers. La seconde constitue l'*urée.*

A ce même acide carbonique correspond une imide où les deux oxhydriles sont remplacés par un groupe AzH. C'est l'*acide cyanique* ou carbimide $CO{=}AzH$. Enfin il existe un composé qui correspond à l'acide orthocarbonique et qui est à la fois imide et deux fois amide. C'est la *guanidine* $AzH{=}C<^{AzH^2}_{AzH^2}$.

A l'acide sulfocarbonique correspondent de même des amides et des imides, ce sont : la sulfo-surée $CS<^{AzH^2}_{AzH^2}$ et l'acide sulfocyanique $CS{=}AzH$; nous les décrirons à côté des composés oxygénés correspondants.

CARBONATES D'ÉTHYLE

271. — L'éther orthocarbonique $C(OC^2H^5)^4$ prend naissance quand on chauffe le nitrométhane trichloré avec de l'éthylate de sodium

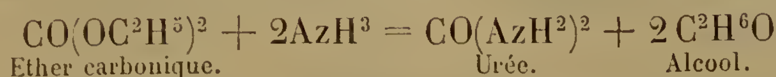


$$\underset{\text{Chloropicrine.}}{C(AzO^2)Cl^3} + 3NaOC^2H^5 = \underset{\text{Ether orthocarbonique.}}{C(OC^2H^5)^4} + 3NaCl + AzO^2Na$$

C'est une huile incolore, insoluble dans l'eau, bouillant à 158-159°.

Le brome le transforme en carbonate diéthylique $CO(OC^2H^5)^2$. Ce dernier prend encore naissance, en même temps que de l'oxyde de carbone, lorsque l'on fait réagir le sodium sur l'éther oxalique.

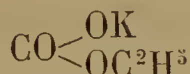
L'éther carbonique est un liquide incolore, d'odeur agréable, insoluble dans l'eau qui le décompose rapidement en alcool et acide carbonique. Il bout à 126°. L'ammoniaque le transforme en urée



$$CO(OC^2H^5)^2 + 2AzH^3 = CO(AzH^2)^2 + 2\,C^2H^6O$$

Ether carbonique. Urée. Alcool.

L'*acide éthylcarbonique* n'a point été isolé, mais on connaît son sel de potassium

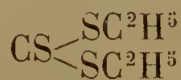


$$CO<\begin{matrix}OK\\OC^2H^5\end{matrix}$$

que l'on prépare en dirigeant un courant de gaz carbonique dans une solution alcoolique récente de potasse. Il se dépose en lamelles hexagonales qui se décomposent par addition d'eau.

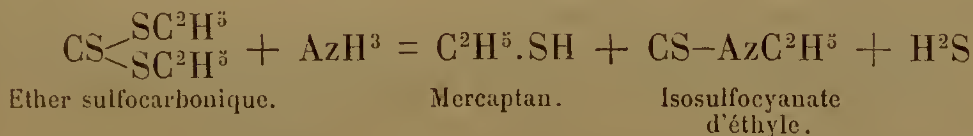
SULFOCARBONATE D'ÉTHYLE

272. — L'iodure d'éthyle réagit sur le sulfocarbonate de baryum en donnant une huile jaune, insoluble dans l'eau, que l'on sèche et l'on rectifie. C'est l'éther sulfocarbonique



$$CS<\begin{matrix}SC^2H^5\\SC^2H^5\end{matrix}$$

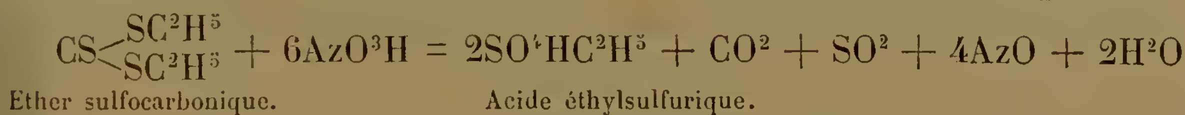
Il bout à 240°. Il fixe deux atomes de brome en donnant des cristaux rouges, instables, qui perdent déjà leur brome par exposition à l'air. L'ammoniaque le convertit en isosulfocyanate et mercaptan :



$$CS<\begin{matrix}SC^2H^5\\SC^2H^5\end{matrix} + AzH^3 = C^2H^5.SH + CS{-}AzC^2H^5 + H^2S$$

Ether sulfocarbonique. Mercaptan. Isosulfocyanate d'éthyle.

L'acide nitrique le transforme en acide éthylsulfurique



$$CS<\begin{matrix}SC^2H^5\\SC^2H^5\end{matrix} + 6AzO^3H = 2SO^4HC^2H^5 + CO^2 + SO^2 + 4AzO + 2H^2O$$

Ether sulfocarbonique. Acide éthylsulfurique.

ACIDE XANTHIQUE

273. — Lorsque l'on traite le sulfure de carbone par une solution alcoolique froide de potasse caustique, il se sépare des aiguilles dont la composition répond à la formule



$$CS<\begin{matrix}OC^2H^5\\SK\end{matrix}$$

L'acide libre, connu sous le nom d'*acide xanthique*, s'obtient

en traitant le sel précédent par l'acide sulfurique étendu et refroidi. C'est une huile jaune très instable, se décomposant spontanément à la température ordinaire.

L'iodure d'éthyle réagit sur le xanthate de potassium et donne l'éther xanthique



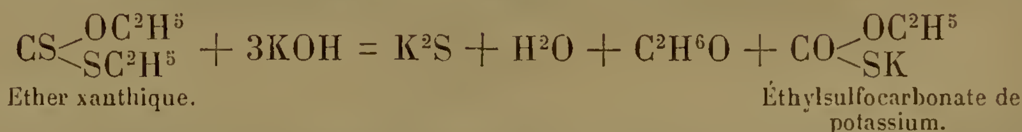
qui bout vers 200°. L'ammoniaque le décompose en mercaptan et *xanthogénamide*



qui cristallise en tables orthorhombiques solubles dans l'eau, fusibles à 37°.

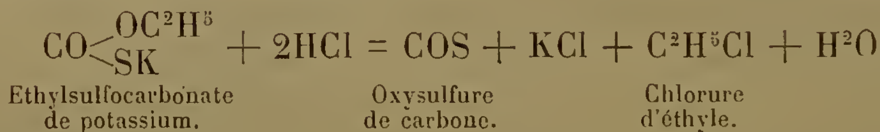
ACIDE ÉTHYLSULFOCARBONIQUE

274. — On obtient le sel de potassium de cet acide en faisant réagir la potasse alcoolique sur l'éther xanthique



On peut, pour cette préparation, remplacer l'éther xanthique par le sulfure de carbone.

Lorsque l'on traite ce sel de potassium par un acide, il se dégage de l'oxysulfure de carbone



L'iodure d'éthyle le transforme en éther monosulfocarbonique



liquide incolore, bouillant à 156°.

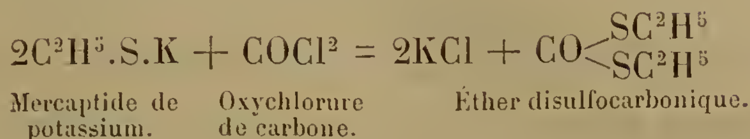
On connaît également un isomère de ce composé qui a pour formule



qui bout à 161°.

Enfin l'éther disulfocarbonique $CO<^{SC^2H^5}_{SC^2H^5}$, isomère de l'éther

xanthique, prend naissance lorsque l'on fait réagir l'oxychlorure de carbone sur le mercaptide de potassium



$$2C^2H^5.S.K + COCl^2 = 2KCl + CO<^{SC^2H^5}_{SC^2H^5}$$

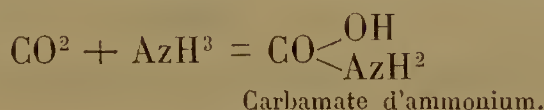
Mercaptide de potassium. — Oxychlorure de carbone. — Éther disulfocarbonique.

C'est un liquide incolore, d'odeur désagréable, bouillant à 196-197°.



ACIDE CARBAMIQUE $CO<^{AzH^2}_{OH}$

275. — Cet acide n'existe pas à l'état libre, mais on obtient facilement son sel ammoniacal en mettant en présence de l'anhydride carbonique et du gaz ammoniac parfaitement secs (volumes égaux)



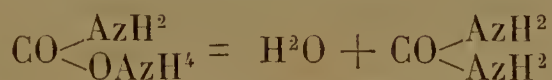
$$CO^2 + AzH^3 = CO<^{OH}_{AzH^2}$$

Carbamate d'ammonium.

Il forme une masse blanche, d'odeur ammoniacale, volatile vers 60°, probablement en se dissociant. L'eau le décompose et le ramène à l'état de carbonate d'ammonium; mais à froid cette décomposition n'est pas immédiate.

Il paraît même pouvoir se former en présence d'eau à basse température. Ainsi quand on sature de gaz carbonique une solution refroidie d'ammoniaque, la liqueur ne précipite pas le chlorure de baryum, et conserve cette propriété tant qu'on la maintient froide.

Chauffé à 130° en tubes scellés il se convertit en urée



$$CO<^{AzH^2}_{OAzH^4} = H^2O + CO<^{AzH^2}_{AzH^2}$$

URÉTHANES.

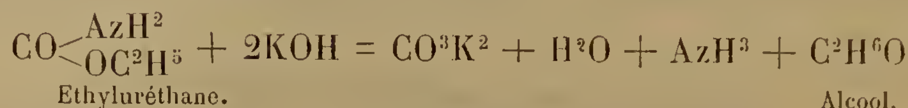
276. — On désigne sous le nom d'uréthanes les éthers carbamiques. Ils se forment par l'action de l'ammoniaque sur les éthers carboniques ou chloroxycarboniques, ainsi que par l'action du chlorure de cyanogène sur les alcools.

On peut encore les préparer en chauffant à 120-130° le nitrate d'urée avec les alcools, et c'est là le procédé qui fournit les meilleurs rendements.

La *méthyluréthane* $CO<^{AzH^2}_{OCH^3}$ cristallise en tables incolores fa-

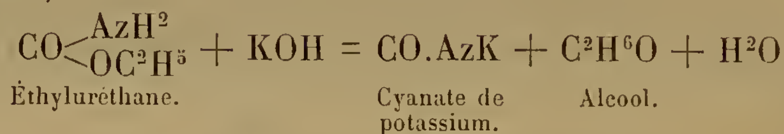
cilement solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles à 55° et bouillant à 177°.

L'*éthyluréthane* $CO<^{AzH^2}_{OC^2H^5}$ cristallise en beaux prismes fusibles à 52° bouillant à 180°. La potasse aqueuse décompose les uréthanes en alcools, acide carbonique et ammoniaque



$$\underset{\text{Ethyluréthane.}}{CO<^{AzH^2}_{OC^2H^5}} + 2KOH = CO^3K^2 + H^2O + AzH^3 + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}$$

tandis que la potasse alcoolique les décompose en cyanates et alcools (Haller)



$$\underset{\text{Ethyluréthane.}}{CO<^{AzH^2}_{OC^2H^5}} + KOH = \underset{\text{Cyanate de potassium.}}{CO.AzK} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + H^2O$$

Enfin, les uréthanes s'unissent facilement aux aldéhydes en donnant des composés bien définis.

La méthyl et l'éthyluréthane ont été essayées ces derniers temps en thérapeuthique. Elles agissent comme soporifiques.

ACIDE SULFOCARBAMIQUE $CS<^{AzH^2}_{SH}$

277. — On connaît les composes sulfurés correspondant aux uréthanes ainsi que des composés oxysulfureux où une portion seulement de l'oxygène est remplacée par du soufre.

Tels sont les acides sulfocarbamique et oxysulfocarbamique.

Le *sulfocarbamate d'ammonium* s'obtient en traitant le sulfure de carbone par l'ammoniaque alcoolique. Il se présente en longues aiguilles jaune clair facilement solubles dans l'eau et beaucoup plus stables que le carbamate.

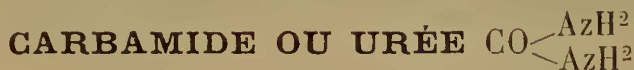
L'acide libre peut être isolé en décomposant son sel ammoniacal par un acide dilué. Il est solide, facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La *sulfo-uréthane* $CS<^{AzH^2}_{SC^2H^5}$ s'obtient facilement en saturant d'hydrogène sulfuré à plusieurs reprises l'éther sulfocyanique, et chauffant à 100° en matras scellés. Il cristallise en tables incolores très solubles, fusibles à 42°. La potasse alcoolique le dédouble en sulfocyanate de potassium et sulfure d'éthyle.

L'acide *oxysulfocarbamique* $CO<^{AzH^2}_{SH}$ ou plutôt son sel ammo-

niacal se prépare en faisant passer un courant d'oxysulfure de carbone dans de l'ammoniaque alcoolique.

Il se sépare en cristaux rhombiques incolores, jaunissant au contact de l'air, se dédoublant par l'eau bouillante en sulfure et carbonate d'ammonium.



CARBAMIDE OU URÉE $CO<^{AzH^2}_{AzH^2}$

278. — L'urée a été découverte en 1773 par Rouelle le cadet, qui la décrivit sous le nom d'*extrait savonneux de l'urine*, comme un corps mou, cristallin, soluble dans l'alcool. Fourcroy et Vauquelin lui donnèrent en 1799 le nom d'urée, indiquèrent ses principales propriétés, notamment sa transformation en carbonate d'ammonium par hydratation. En 1828, Wöhler effectua la première synthèse de l'urée par l'action de l'ammoniaque sur l'acide cyanique.

L'urée existe dans toutes les humeurs de l'organisme, dans le sang (Prévost et Dumas) dans le chyle et la lymphe (Würtz), dans le lait (Lefort), etc., mais elle se concentre dans l'urine qui lui sert de voie d'excrétion. La quantité que l'on élimine ainsi par jour est variable, et dépend surtout de l'alimentation. En France, un homme bien portant produit environ 27 à 30 grammes d'urée par jour.

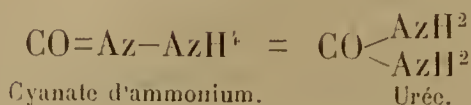
L'urée est le terme ultime de destruction des matières albuminoïdes dans l'organisme animal, mais elle ne semble pas se former directement par oxydation, ou au moins ne pouvons-nous, dans nos laboratoires, reproduire l'urée par l'oxydation des matières albuminoïdes. Leur hydratation en fournit au contraire de grandes quantités (Schützenberger); c'est probablement par cette dernière réaction qu'elle prend naissance dans l'organisme.

L'urée peut être obtenue en électrolysant une solution ammoniacale et se servant d'électrodes en charbon (Millot). On en obtient encore dans l'hydratation des uréides, telles que l'acide urique, la xanthine et leurs produits de dédoublement.

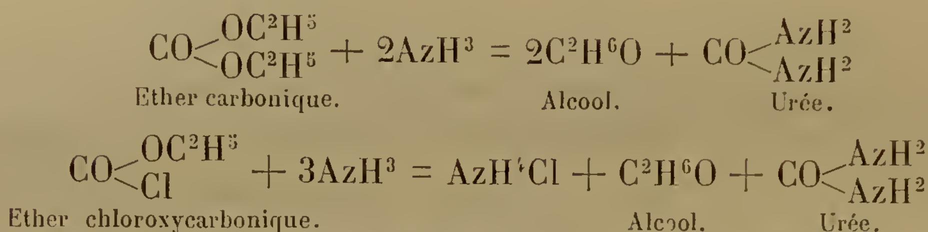
Synthèses. — De nombreuses synthèses de l'urée ont été réalisées; nous signalerons les principales dans l'ordre historique :

Wöhler obtint l'urée par l'action de l'acide cyanique sur l'ammoniaque. Il se forme d'abord du cyanate d'ammonium qui se

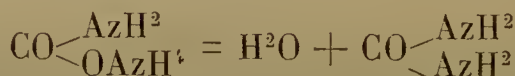
transforme spontanément en urée (Wöhler, *Ann. Chim. et Phys.* (2), 37, p. 330).



L'ammoniaque réagit sur l'éther carbonique et l'éther chloroxycarbonique en donnant de l'urée (Natanson, *Ann. der Chem. und Pharm.*, 98, p. 287)



On n'a pas pu remonter du carbonate d'ammoniaque à l'urée, mais le carbamate d'ammonium en fournit quand on le chauffe à 130°



(Basarow, *Bull. Soc. chim.*, 1868, p. 250).

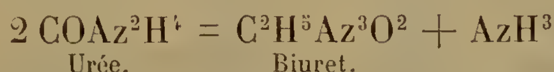
Préparation. — On peut extraire l'urée de l'urine, en concentrant celle-ci au dixième de son volume, puis y ajoutant après refroidissement son volume d'acide nitrique concentré. Il se sépare un magma cristallin de nitrate d'urée que l'on filtre à la trompe et on lave avec un peu d'eau glacée. Ce nitrate, additionné d'un peu de noir animal, est dissous dans l'eau chaude et purifié par cristallisation ; finalement on le neutralise par le carbonate de potassium, on évapore à sec, et on reprend par l'alcool qui dissout l'urée, laissant le nitrate de potassium et l'excès de carbonate.

Il est plus avantageux de préparer l'urée synthétiquement par le procédé Wöhler. On calcine dans une poêle un mélange de deux parties de ferrocyanure de potassium et de une partie de bioxyde de mangnèse bien secs et finement pulvérisés. On épuise la masse par l'eau froide et on ajoute en sulfate d'ammonium environ le poids du ferrocyanure employé. Il se sépare du sulfate de potassium. On évapore à sec les eaux mères et on reprend le résidu par l'alcool qui ne dissout que l'urée.

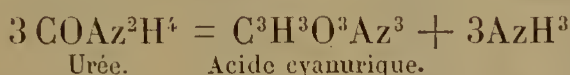
Propriétés. — L'urée se dépose de ses solutions en prismes quadratiques incolores, inodores, fusibles à 130°, facilement solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans l'éther. Elle a une

saveur fraîche et légèrement salée, comparable à celle du nitrate de potassium.

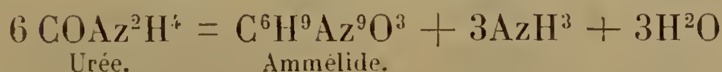
Quand on la chauffe au-dessus de son point de fusion, elle présente le phénomène de l'ébullition, mais sans que l'on puisse la sublimer ni la distiller. Elle se décompose en perdant de l'ammoniaque et donnant du biuret, de l'acide cyanurique et de l'ammélide suivant les équations



$$\underset{\text{Urée.}}{2\,COAz^2H^4} = \underset{\text{Biuret.}}{C^2H^5Az^3O^2} + AzH^3$$

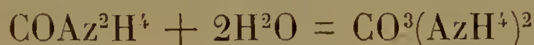


$$\underset{\text{Urée.}}{3\,COAz^2H^4} = \underset{\text{Acide cyanurique.}}{C^3H^3O^3Az^3} + 3AzH^3$$



$$\underset{\text{Urée.}}{6\,COAz^2H^4} = \underset{\text{Ammélide.}}{C^6H^9Az^9O^3} + 3AzH^3 + 3H^2O$$

L'urée fixe de l'eau sous l'action des divers réactifs hydratants, et se transforme en carbonate d'ammonium



$$COAz^2H^4 + 2H^2O = CO^3(AzH^4)^2$$

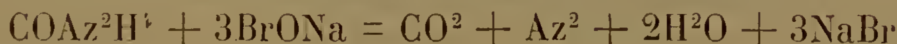
Cette hydratation peut se faire sous l'influence de l'eau seule à 140°, ou bien à 100° en présence des alcalis ou même des acides concentrés. Il existe un ferment spécial, *torula urinæ*, formé de petites cellules sphériques de $0^{mm},0015$ de diamètre, qui a la propriété de sécréter une diastase, qui transforme à froid l'urée en carbonate d'ammonium. C'est à ce ferment qu'est due la fermentation ammoniacale qui ne tarde pas à se produire dans l'urine abandonnée à l'air, et peut dans certains cas pathologiques apparaître jusque dans la vessie.

En sa qualité d'amide, l'urée est décomposée par l'acide nitreux; il se forme de l'eau, de l'acide carbonique et de l'azote



$$COAz^2H^4 + 2AzO^2H = CO^2 + 2Az^2 + 3H^2O$$

Le chlore, les hypochlorites alcalins produisent un dédoublement analogue dans une solution bouillante d'urée. Les hypobromites alcalins agissent de même à froid



$$COAz^2H^4 + 3BrONa = CO^2 + Az^2 + 2H^2O + 3NaBr$$

Le chlore sec dirigé sur de l'urée fondue, la transforme principalement en acide cyanurique.

L'urée peut s'unir aux acides pour former de véritables sels qui cristallisent fort bien, mais sont décomposés par les bases les plus faibles et même les carbonates alcalins.

L'azotate d'urée $COAz^2H^4.AzO^3H$ cristallise en prismes bril-

lants, anhydres, rougissant le tournesol, très peu solubles dans l'eau froide et encore moins dans l'acide azotique. On sait que le peu de solubilité de ce sel est utilisé pour séparer l'urée des liquides qui la renferment. Lorsqu'on le chauffe avec de l'alcool absolu, il fournit de l'uréthane.

Le **chlorhydrate d'urée** $COAz^2H^4,HCl$ est moins stable, car l'eau le décompose; on l'obtient en traitant l'urée par un courant de gaz chlorhydrique.

L'**oxalate d'urée** $2COAz^2H^4,C^2O^4H^2$ se précipite quand on sature d'acide oxalique une solution d'urée. Il est très peu soluble dans l'eau et cristallise bien. L'urée peut aussi s'unir avec les bases en formant des sels. Ainsi elle dissout fort bien l'oxyde d'argent et l'oxyde de mercure. Avec le premier elle donne l'*urée argentique* $COAz^2H^2Ag^2$. Avec l'oxide de mercure, on obtient, outre le composé $COAz^2H^2Hg,H^2O$, des composés renfermant un excès de cet oxyde.

L'urée forme aussi des combinaisons cristallines avec les sels, surtout avec les azotates et les chlorures. Ainsi, avec le chlorure de sodium, on obtient des prismes clinorhombiques renfermant $COAz^2H^4,NaCl,H^2O$, fort solubles dans l'eau et qui n'en sont pas précipités par l'alcool.

279. Dosage de l'urée. — Le dosage de l'urée est une opération analytique très simple et très fréquemment exécutée. De nombreux procédés ont été proposés : Bunsen précipitait 20 centimètre cubes de l'urine par le chlorure de baryum ammoniacal, filtrait, puis chauffait le liquide en tube scellé à 200°. L'urée se transformait en carbonate de baryum insoluble que l'on recueillait sur un filtre taré. Ce procédé est très exact.

Cazeneuve et Hugounenc ont récemment proposé un dosage de l'urée fondé également sur la transformation de l'urée en carbonate d'ammonium. L'urine est décolorée par le noir animal; puis on en introduit 10^{cc} dans un tube en bronze C que l'on peut fermer hermétiquement au moyen d'un bouchon à vis. Le tube est alors chauffé à 180° pendant une demi heure, dans un petit bain d'huile, muni d'un régulateur R. Au bout de ce temps l'urée est convertie en carbonate d'ammoniaque que l'on dose par un titrage alcalimétrique.

Leconte a observé que les hypochlorites alcalins décomposent l'urée et mettent son azote en liberté, et a proposé de l'appliquer

au dosage de l'urée. Knop a substitué l'hypobromite à l'hypochlorite, ce qui permet d'opérer à froid. Enfin un grand nombre d'opérateurs ont proposé chacun un dispositif spécial et les *uréomètres* sont aujourd'hui en nombre considérable.

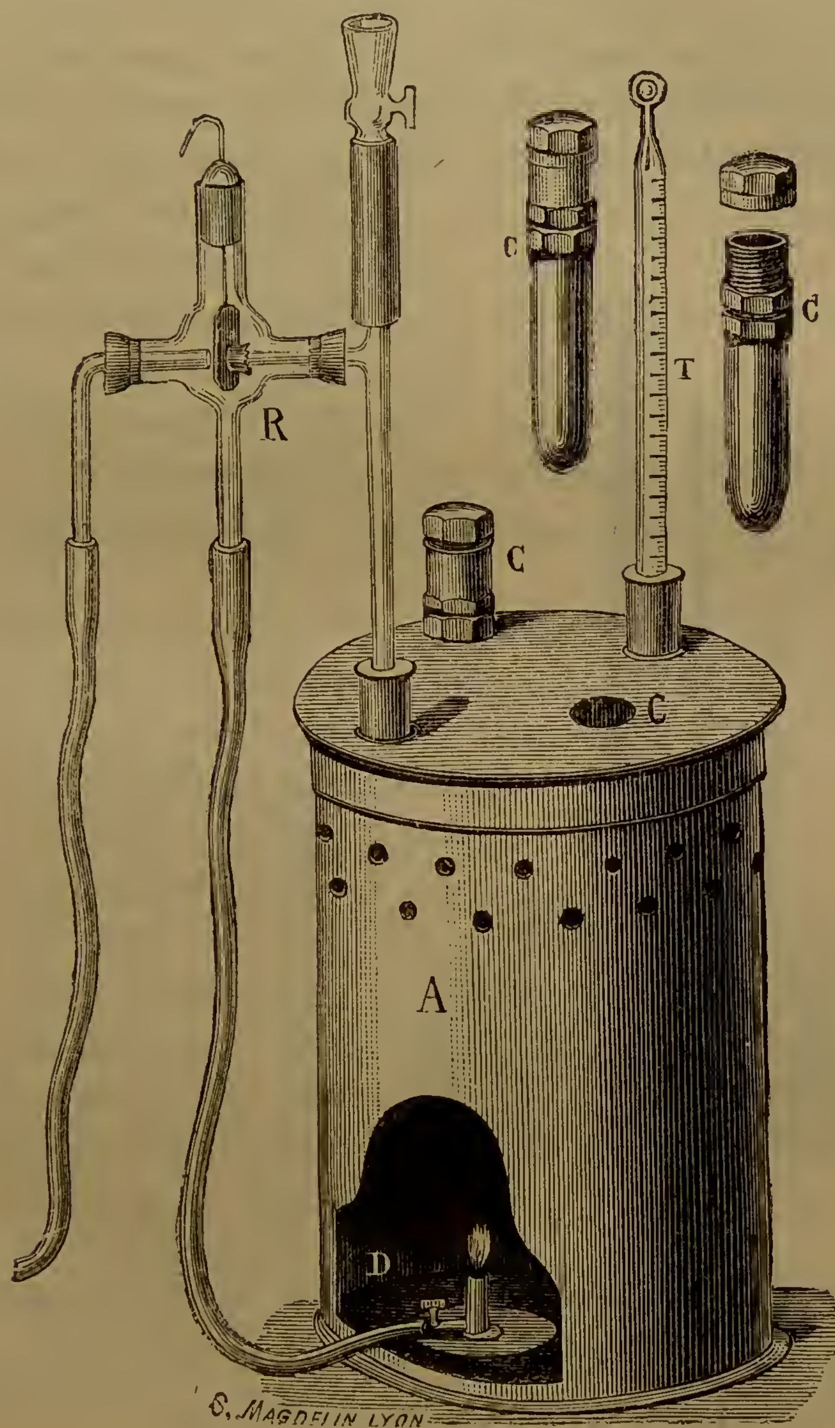


Fig. 30.

Ils se composent d'une éprouvette en verre graduée, reposant sur l'eau ou sur le mercure, dans laquelle se fait la mesure du gaz, et d'un ballon où l'on fait réagir l'hypobromite sur l'urine. Dans les appareils où l'on lit le gaz sur le mercure, on peut effectuer la réaction de l'hypobromite sur l'urine dans le tube même

où on lit le gaz. On fait réagir sur $\frac{1}{2}$ centimètre cube d'urine 5 à 10 centimètres cubes d'hypobromite de sodium (1) et, d'après la quantité d'azote dégagée, on conclut à la quantité d'urée, sachant que 1 centigramme d'urée dégage $3^{cc},7$ d'azote à 0° et à 760 millimètres. Il est à remarquer que l'on obtient toujours un nombre un peu plus faible, $\frac{2}{35}$ environ, une petite quantité d'azote étant oxydée par l'hypobromite et passant alors à l'état d'acide nitrique. On peut du reste empêcher cette oxydation et obtenir un dosage exact en ajoutant à l'urine une substance réductrice telle que le glucose, qui empêche la production de l'acide nitrique (Fauconnier).

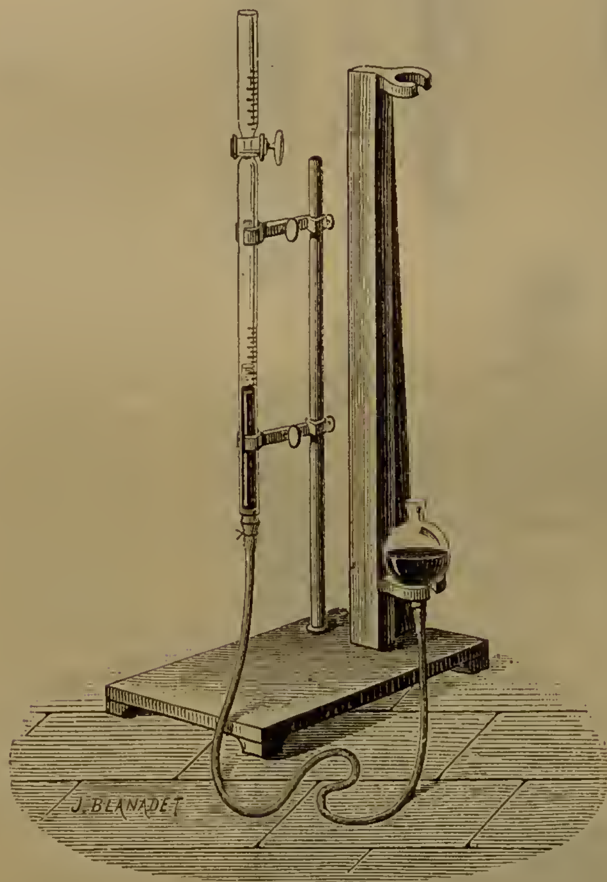


Fig. 31.

Nous représentons ici l'appareil de A. Dupré qui se compose d'un tube gradué présentant un robinet à son quart supérieur. La graduation au-dessus et au-dessous part de ce robinet. La partie inférieure de ce tube communique par un tube de caoutchouc avec un réservoir contenant du mercure, que l'on peut élever ou abaisser de façon à faire varier la pression dans le tube gradué.

On commence par remplir celui-ci de mercure, en élevant le réservoir et ouvrant le robinet pour laisser sortir l'air; on introduit alors dans la partie supérieure du tube, 5 centimètres cubes

(1) Cet hypobromite se prépare en mélangeant ensemble :

Lessive de soude	30 gr.
Brome	5 gr.
Eau distillée	125 gr.

Il renferme un grand excès de soude, pour retenir l'acide carbonique qui se produit pendant la décomposition de l'urée. Cet hypobromite s'altérant facilement, il importe de le renouveler fréquemment.

d'urine étendue de 10 volumes d'eau (ce qui représente 1/2 ^{cc} d'urine); on abaisse le réservoir, et on ouvre lentement le robinet: l'urine pénètre dans le tube. On rince le tube supérieur avec quelques gouttes d'eau que l'on fait pénétrer de même, puis on y verse de l'hypobromite.

Celui-ci, arrivant au contact de l'urine, en dégage de l'azote. Une fois la réaction terminée, on effectue la lecture de l'azote en amenant le mercure du réservoir à 1 centimètre environ au dessus du mercure contenu dans le tube; la pression du gaz est alors sensiblement égale à la pression atmosphérique.

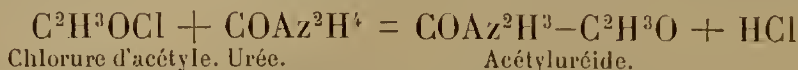
Liebig a proposé pour le dosage de l'urée, d'utiliser la précipitation de cette substance par le nitrate mercurique. Cette précipitation n'a pas lieu en présence des chlorures qui convertissent d'abord le nitrate mercurique en sublimé. Cette réaction permet donc à la fois de doser les chlorures et l'urée contenus dans une urine.

Pour titrer la liqueur, on pèse 96^{gr},85 de chlorure mercurique, on en précipite l'oxide par la potasse, on le lave, on le dissout dans l'acide nitrique et on étend à 1 litre. On prend alors 40^{cc} d'urine, on l'additionne de 20^{cc} d'un mélange de 20^{cc} d'azotate de baryum et d'eau de baryte. On filtre, on mesure 15^{cc} du liquide filtré (correspondant à 10^{cc} d'urine primitive), on y fait couler la solution de nitrate mercurique. Quand il se produit un trouble persistant, on lit le volume de nitrate versé. Chaque centimètre cube correspond à 0^{g},033 de sel marin. On ajoute alors du carbonate de calcium précipité, et on continue à verser le nitrate mercurique. La fin de la réaction est indiquée par la coloration jaune que prend une goutte du liquide versée dans du carbonate de sodium. Chaque centimètre cube de la solution ajouté depuis la neutralisation correspond à 0^{g},010 d'urée.

URÉES COMPOSÉES. URÉIDES.

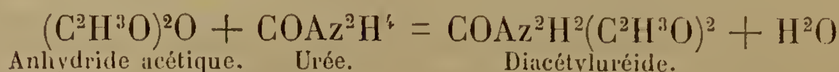
280. — L'urée renferme deux groupes AzH^2 dont les atomes d'hydrogène peuvent être substitués par des groupements acides ou alcooliques. On donne le nom d'*urées composées* à celles qui renferment des groupements alcooliques, tandis que l'on désigne sous le nom d'*uréides* celles où un ou plusieurs restes acides remplacent les atomes d'hydrogène de l'urée.

Les chlorures, bromures et iodures alcooliques ne réagissent sur l'urée; mais on obtient par synthèse les urées composées, ainsi que nous le dirons plus loin. Au contraire les chlorures, et les anhydrides acides réagissent sur l'urée en donnant les uréides.



$$C^2H^3OCl + COAz^2H^4 = COAz^2H^3{-}C^2H^3O + HCl$$

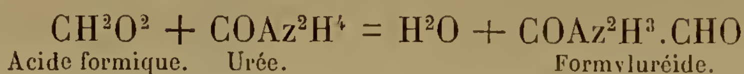
Chlorure d'acétyle. Urée. Acétyluréide.



$$(C^2H^3O)^2O + COAz^2H^4 = COAz^2H^2(C^2H^3O)^2 + H^2O$$

Anhydride acétique. Urée. Diacétyluréide.

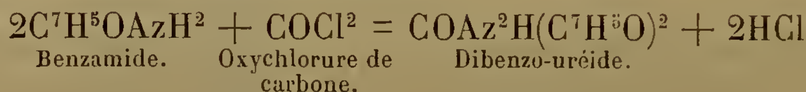
Ces uréides se forment encore si l'on soumet un mélange d'urée et d'acide à l'action d'un déshydratant tel que l'oxychlorure de phosphore.



$$CH^2O^2 + COAz^2H^4 = H^2O + COAz^2H^3.CHO$$

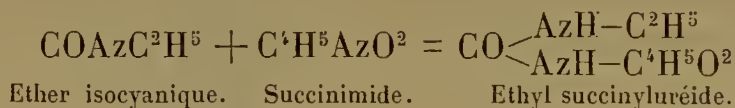
Acide formique. Urée. Formyluréide.

Enfin elles peuvent prendre naissance, soit par l'action de l'oxychlorure de carbone sur les amides, soit par l'action des imides sur les éthers isocyaniques.



$$2C^7H^5OAzH^2 + COCl^2 = COAz^2H(C^7H^5O)^2 + 2HCl$$

Benzamide. Oxychlorure de carbone. Dibenzo-uréide.

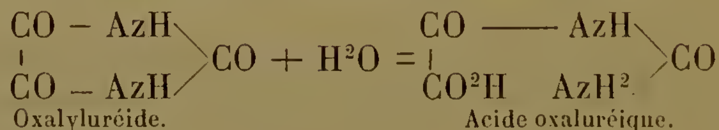


$$COAzC^2H^5 + C^4H^5AzO^2 = CO\begin{matrix}\diagup AzH{-}C^2H^5 \\ \diagdown AzH{-}C^4H^5O^2\end{matrix}$$

Ether isocyanique. Succinimide. Ethyl succinyluréide.

Dans les acides polyatomiques, plusieurs restes d'urée peuvent être substitués aux divers oxhydryles. On obtient ainsi des di ou des triuréides.

Ces uréides sont tantôt des corps neutres, tantôt des corps acides, quelquefois même des bases faibles. Elles ont la propriété commune de se dédoubler quand on les chauffe avec de l'eau de baryte en régénérant le sel de baryum de l'acide, et l'urée, ou tout au moins son produit d'hydratation, le carbonate d'ammonium. Les uréides provenant des acides polybasiques éprouvent un stade intermédiaire; elles se transforment en un *acide uramique*, à la fois acide et uréide.



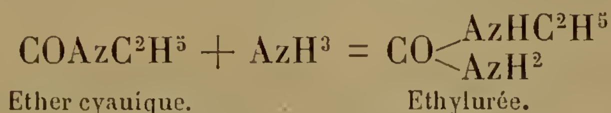
$$\begin{matrix}CO - AzH\diagdown \\ | \quad\quad\quad CO \\ CO - AzH\diagup\end{matrix} + H^2O = \begin{matrix}CO - AzH\diagdown \\ | \quad\quad\quad CO \\ CO^2H \quad AzH^2\end{matrix}$$

Oxalyluréide. Acide oxaluréique.

Un grand nombre de ces uréides sont des corps importants; nous les décrirons avec les acides auxquels elles se rapportent, à côté des amides avec lesquelles elles offrent tant de ressemblance.

281. — Les urées composées ont été découvertes par Wurtz (1) en 1848 (*Ann. Phys. et Chim.* (3), 61, p. 377). Elles peuvent renfermer un, deux, trois ou quatre radicaux alcooliques.

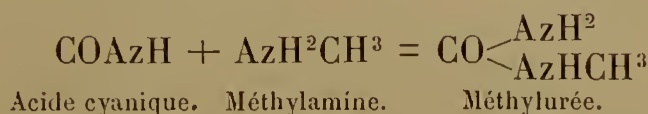
Les urées monoalcooliques s'obtiennent, en faisant réagir, soit l'ammoniaque sur un éther cyanique,



$$COAzC^2H^5 + AzH^3 = CO<^{AzHC^2H^5}_{AzH^2}$$

Ether cyanique. Ethylurée.

soit une amine primaire sur l'acide cyanique.



$$COAzH + AzH^2CH^3 = CO<^{AzH^2}_{AzHCH^3}$$

Acide cyanique. Méthylamine. Méthylurée.

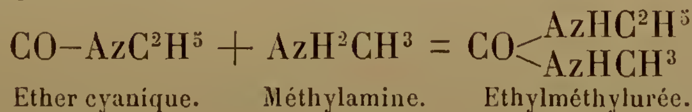
Les urées dialcooliques peuvent exister sous deux formes isomériques ainsi que le montrent les formules



$$CO<^{AzHCH^3}_{AzHCH^3} \qquad CO<^{AzH^2}_{Az(CH^3)^2}$$

Diméthylurée symétrique. Diméthylurée dissymétrique.

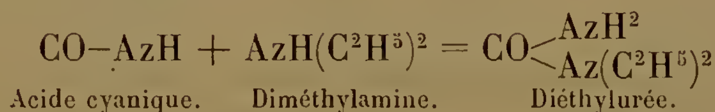
Les premières s'obtiennent en faisant réagir une base primaire sur les éthers cyaniques :



$$CO-AzC^2H^5 + AzH^2CH^3 = CO<^{AzHC^2H^5}_{AzHCH^3}$$

Ether cyanique. Méthylamine. Ethylméthylurée.

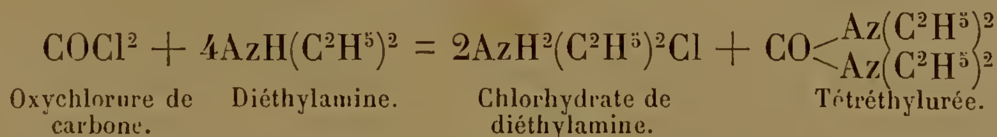
Les secondes se forment par l'action d'une amine secondaire sur l'acide cyanique :



$$CO-AzH + AzH(C^2H^5)^2 = CO<^{AzH^2}_{Az(C^2H^5)^2}$$

Acide cyanique. Diméthylamine. Diéthylurée.

Enfin les urées tétrasubstituées prennent naissance par l'action de l'oxychlorure de carbone sur les amines secondaires



$$COCl^2 + 4AzH(C^2H^5)^2 = 2AzH^2(C^2H^5)^2Cl + CO<^{Az(C^2H^5)^2}_{Az(C^2H^5)^2}$$

Oxychlorure de carbone. Diéthylamine. Chlorhydrate de diéthylamine. Tétréthylurée.

Ces urées sont du reste peu stables.

MÉTHYLURÉES.

282. — La *monométhylurée* s'obtient en évaporant ensemble des solutions de cyanate de potassium et de sulfate de méthylamine en proportions théoriques. Le résidu est repris par l'alcool, qui

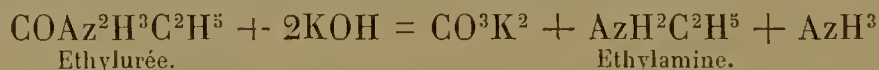
(1) Hofmann avait déjà obtenu la phénylurée dans l'action de l'aniline sur l'acide cyanique, mais il s'était mépris sur sa nature.

ne dissout que la méthylurée. Elle cristallise en beaux prismes transparents très facilement solubles dans l'eau. La solution aqueuse précipite, comme celle de l'urée, par l'acide nitrique et l'acide oxalique. Le nitrate de méthylurée $C^2H^6Az^2O,AzO^3H$, cristallise en magnifiques prismes rhomboïdaux peu solubles dans l'eau.

La *diméthylurée* symétrique préparée par l'action de la méthylamine sur l'éther méthylcyanique cristallise en gros prismes fusibles à 99°, bouillant à 273°. Il est remarquable de voir que tandis que l'urée et la monométhylurée ne sont pas volatiles, les urées di, tri et tétrasubstituées peuvent être distillées sans décomposition.

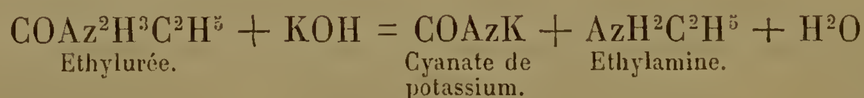
ÉTHYLURÉES.

283. — La *monoéthylurée* se prépare facilement en évaporant une dissolution de cyanate de potassium à laquelle on a ajouté la quantité théorique de sulfate d'éthylamine. Elle cristallise en prismes clinorhombiques fusibles à 92°. Son nitrate est très soluble dans l'eau et même déliquescent. Aussi est-il bon de transformer le produit brut en nitrate pour séparer la petite quantité d'urée qui aurait pu se produire pendant la réaction. La potasse aqueuse décompose l'éthylurée suivant l'équation :



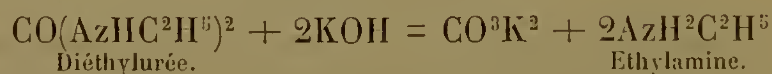
$$\underset{\text{Ethylurée.}}{COAz^2H^3C^2H^5} + 2KOH = CO^3K^2 + \underset{\text{Ethylamine.}}{AzH^2C^2H^5} + AzH^3$$

tandis que la potasse alcoolique la décompose en cyanate de potassium et éthylamine.



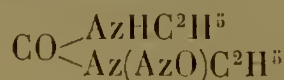
$$\underset{\text{Ethylurée.}}{COAz^2H^3C^2H^5} + KOH = \underset{\text{Cyanate de potassium.}}{COAzK} + \underset{\text{Ethylamine.}}{AzH^2C^2H^5} + H^2O$$

Würtz a obtenu la *diéthylurée* $CO(AzHC^2H^5)^2$ en traitant l'éther cyanique par l'éthylamine. Elle cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, fusibles à 112°, bouillant à 263°. Son azotate est très déliquescent. L'ébullition avec la potasse la dédouble en acide carbonique et éthylamine.



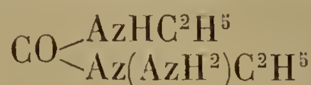
$$\underset{\text{Diéthylurée.}}{CO(AzHC^2H^5)^2} + 2KOH = CO^3K^2 + \underset{\text{Ethylamine.}}{2AzH^2C^2H^5}$$

Lorsque l'on traite sa solution dans l'acide nitrique étendu et fortement refroidi par l'acide nitreux, on obtient un dérivé nitrosé



$$CO\begin{cases}AzHC^2H^5\\Az(AzO)C^2H^5\end{cases}$$

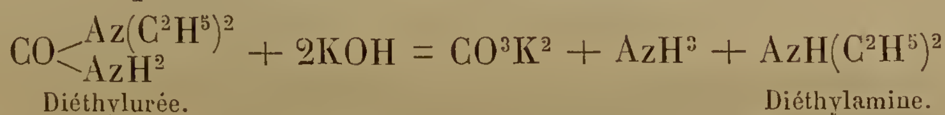
en belles lamelles rhomboïdales fusibles à +5°. La poudre de zinc le transforme en solution acétique en *hydazine diéthylurée*



$$CO<^{AzHC^2H^5}_{Az(AzH^2)C^2H^5}$$

base sirupeuse dont le chlorhydrate cristallise très bien.

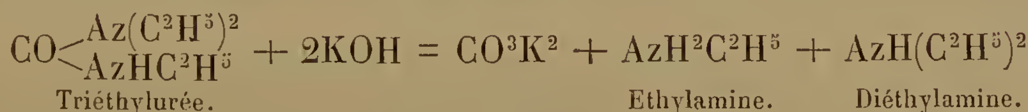
Volhardt (*Rép. Chim. pure*, 1861, p. 361) a obtenu un isomère de la diéthylurée qui aurait pour constitution $CO<^{Az(C^2H^5)^2}_{AzH^2}$ qu'il prépare en faisant réagir la diéthylamine sur l'acide cyanique. Le principal caractère différentiel de cet isomère réside dans l'action de la potasse qui le dédouble de cette façon.



$$CO<^{Az(C^2H^5)^2}_{AzH^2} + 2KOH = CO^3K^2 + AzH^3 + AzH(C^2H^5)^2$$

Diéthylurée. — Diéthylamine.

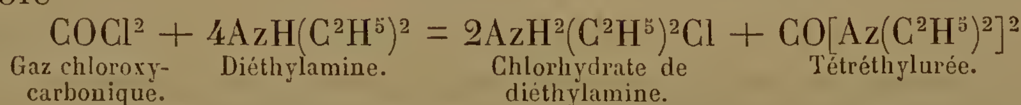
La *triéthylurée* $COAz^2H(C^2H^5)^3$ s'obtient par l'action de la diéthylamine sur l'éther cyanique. Elle cristallise en prismes solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fondant à 63°, bouillant à 235°. La potasse la décompose en éthylamine et diéthylamine



$$CO<^{Az(C^2H^5)^2}_{AzHC^2H^5} + 2KOH = CO^3K^2 + AzH^2C^2H^5 + AzH(C^2H^5)^2$$

Triéthylurée. — Ethylamine. — Diéthylamine.

Enfin la *tétréthylurée* s'obtient en dirigeant un courant de gaz chloroxycarbonique dans la diéthylamine en solution dans l'éther pétrole



$$COCl^2 + 4AzH(C^2H^5)^2 = 2AzH^2(C^2H^5)^2Cl + CO[Az(C^2H^5)^2]^2$$

Gaz chloroxy-carbonique. — Diéthylamine. — Chlorhydrate de diéthylamine. — Tétréthylurée.

Le liquide s'échauffe, laisse déposer du chlorhydrate de diéthylamine ; on sépare, on distille et la tétréthylurée passe au-dessus de 200°. C'est un liquide incolore, d'odeur aromatique, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, et précipitable de cette solution par les alcalis.

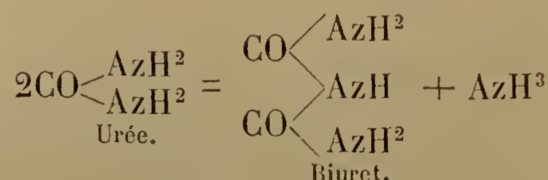
Il est fort curieux de remarquer la décroissance des points de fusion et d'ébullition de ces diverses urées, à mesure qu'il s'introduit plus de groupes éthyliques dans la molécule. Nous résumons dans ce tableau les points de fusion et d'ébullition de ces différents corps

	POINT DE FUSION.	POINT D'ÉBULLITION.
Urée	130	non volatile.
Monoétylurée	92	non volatile.
Diéthylurée	112	267
Triéthylurée	63	223
Tétréthylurée	liquide	205

BIURET 

$$CO<^{AzH^2}_{AzH - CO - AzH^2}$$

284. — Ce composé prend naissance lorsque l'on fait agir l'ammoniaque aqueuse à 100° sur l'éther allophanique. On le prépare ordinairement en maintenant pendant quelque temps de l'urée à 150-160°



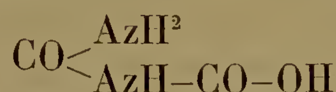
$$2CO<^{AzH^2}_{AzH^2} = \begin{matrix} CO<^{AzH^2} \\ \quad >AzH \\ CO<_{AzH^2} \end{matrix} + AzH^3$$

Urée. Biuret.

La masse est alors traitée par l'eau froide pour dissoudre le peu d'urée qui reste inattaquée, puis dissoute dans l'eau bouillante. Le biuret se dépose par le refroidissement.

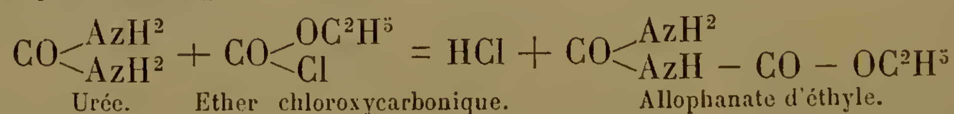
Il cristallise en longues aiguilles incolores, contenant une molécule d'eau de cristallisation, fusibles à 190°, facilement solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool. Sa solution aqueuse se colore en rose quand en y ajoute du sulfate de cuivre et de la potasse.

Le biuret peut être envisagé comme l'amide d'un acide



$$CO<^{AzH^2}_{AzH-CO-OH}$$

qui a reçu le nom d'*acide allophanique*. Cet acide serait l'acide carbonyluréique. Il ne peut être isolé de ses sels, car il se dédouble immédiatement en urée et acide carbonique; on prépare l'allophanate d'éthyle en dirigeant des vapeurs d'acide cyanique dans l'alcool absolu, ou mieux en chauffant de l'urée avec de l'éther chloroxycarbonique



$$CO<^{AzH^2}_{AzH^2} + CO<^{OC^2H^5}_{Cl} = HCl + CO<^{AzH^2}_{AzH - CO - OC^2H^5}$$

Urée. Ether chloroxycarbonique. Allophanate d'éthyle.

Il cristallise en prismes incolores fusibles à 190-191°, solubles dans l'alcool et l'eau chaude. Lorsqu'on le chauffe au delà de son point de fusion, il se dédouble en alcool et acide cyanurique. Il sert à préparer les autres allophanates. Ainsi, lorsqu'on le broie avec de l'hydrate de baryum et de l'eau, il donne naissance à de l'allophanate de baryum.

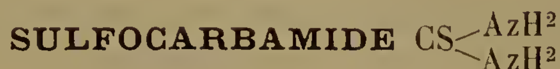
URÉES SULFURÉES

285. — L'oxygène de l'urée peut être remplacé par du soufre

ou par du sélénium. On obtient ainsi les sulfo et sélénio-urées, qui forment deux nouvelles séries de composés analogues à celle de l'urée. Nous décrirons très succinctement les plus intéressants de ces composés.

SULFOCARBAMIDE $CS<^{AzH^2}_{AzH^2}$

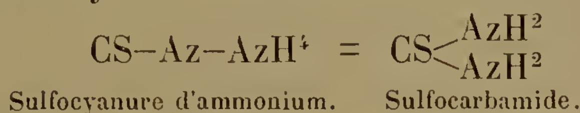
La sulfocarbamide ou sulfo-urée, se forme lorsque l'on chauffe son isomère le sulfocyanure d'ammonium



$$CS{-}Az{-}AzH^4 = CS<^{AzH^2}_{AzH^2}$$

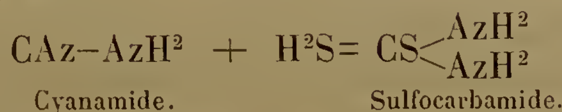
Sulfocyanure d'ammonium. Sulfocarbamide.

Elle prend également naissance quand on traite la cyanamide par l'hydrogène sulfuré



$$CAz{-}AzH^2 + H^2S = CS<^{AzH^2}_{AzH^2}$$

Cyanamide. Sulfocarbamide.

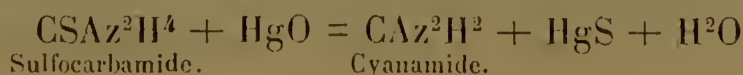


Pour la préparer, on dissout du sulfure de carbone (2 vol.) dans un mélange d'alcool (15 vol.) et d'ammoniaque aqueuse. Après 24 heures de contact, on distille les $\frac{2}{3}$ du mélange, puis on chauffe rapidement le résidu jusqu'à ce que la masse, devenue brune, commence à se boursoufler et à émettre des vapeurs blanches. On verse alors de l'eau froide sur le produit tant que celui-ci entre en ébullition, on filtre bouillant et par refroidissement on obtient de la sulfo-urée que l'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau bouillante.

La sufocarbamide se dépose par refroidissement de sa solution étendue en gros prismes voisins du cube, tandis qu'une solution concentrée donne de fines aiguilles. Elle fond à 149°, est assez soluble dans l'eau froide et très soluble dans l'eau bouillante.

Lorsqu'on la chauffe à 140° avec de l'eau en tubes scellés, elle se convertit, par une transformation inverse, en sulfocyanure d'ammonium.

Il est à remarquer que la sulfo-urée résiste beaucoup mieux que l'urée à l'action des réactifs oxydants. Tandis que celle-ci donne immédiatement de l'azote et du gaz carbonique, la sulfo-urée fournit des dérivés de la cyanamide; ainsi l'acide hypochloreux donne de l'acide sulfureux et de la cyanamide. L'oxyde de mercure en fournit en grande quantité, et c'est certainement là le meilleur procédé de préparation de ce composé



$$CSAz^2H^4 + HgO = CAz^2H^2 + HgS + H^2O$$

Sulfocarbamide. Cyanamide.

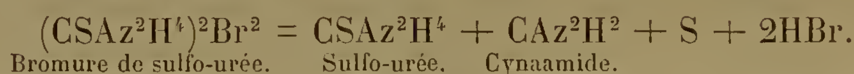
L'iode en solution alcoolique la transforme en éthylguanidine. Il faut cependant remarquer que l'acide azoteux, les hypochlorites et surtout les hypobromites alcalins la détruisent comme ils font pour l'urée, bien que la réaction soit plus longue. Aussi pourrait-on la doser, comme l'urée, au moyen de l'hypobromite.

La sulfo-urée s'unit comme l'urée elle-même avec les acides, les bases et les sels.

Le *nitrate* se précipite lorsque l'on ajoute de l'acide nitrique à une solution saturée de sulfo-urée. Il faut le sécher à basse température, et encore se décompose-t-il quelquefois avec explosion.

Elle donne avec le chlorure d'argent de magnifiques aiguilles d'une combinaison $2(CSAzH^4),AgCl$, fusibles à 175°, résistant à l'ébullition avec les acides dilués.

Elle donne avec le brome un produit d'addition $(CSAz^2H^4)Br^2$ qui cristallise en belles aiguilles blanches, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Elles se décomposent sans fondre lorsqu'on les chauffe. L'eau les détruit aussi en donnant de la sulfo-urée et de la cyanamide d'après l'équation :



$$\underset{\text{Bromure de sulfo-urée.}}{(CSAz^2H^4)^2Br^2} = \underset{\text{Sulfo-urée.}}{CSAz^2H^4} + \underset{\text{Cynaamide.}}{CAz^2H^2} + S + 2HBr.$$

Ce dédoublement nous permet d'envisager ce composé comme formé de l'union d'une molécule de sulfo-urée avec une du bromure $CSAz^2H^4Br^2$ dans lequel il est rationnel de supposer le soufre tétratomique.



ÉTHYLSULFOCARBAMIDE $CS{<}^{AzH.C^2H^5}_{AzH^2}$

286. — La sulfocarbamide peut, comme la carbamide elle-même, donner naissance à des dérivés de substitution où un ou plusieurs groupes alcooliques remplacent des atomes d'hydrogène. Ce sont les sulfo-urées proprement dites. On connaît également des sulfo-uréides où ces mêmes atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupements acides.

On obtient l'éthylsulfocarbamide en dissolvant dans l'ammoniaque alcoolique du sulfocyanate d'éthyle



$$\underset{\text{Ether sulfocyanique.}}{CS{-}AzC^2H^5} + AzH^3 = \underset{\text{Ethylsulfocarbamide.}}{CS{<}^{AzHC^2H^5}_{AzH^2}}$$

La réaction s'opère avec dégagement de chaleur. Au bout de quelque temps, on évapore à siccité, et on purifie le résidu par

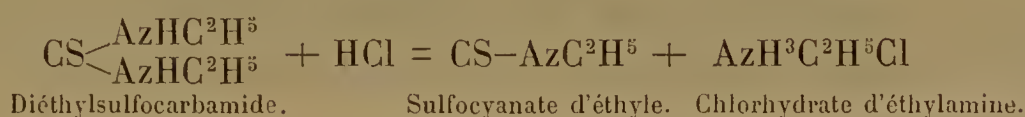
cristallisation dans l'eau bouillante. Elle se présente en belles aiguilles fusibles à 106°, assez solubles dans l'eau, possédant des propriétés basiques faibles. Ainsi elle fournit un chlorhydrate et un chloroplatinate.

DIÉTHYLSULFOCARBAMIDE

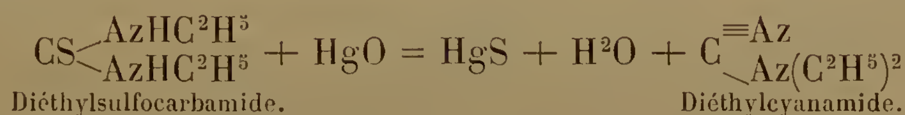


287. — On la prépare comme le dérivé monoéthylique, en remplaçant l'ammoniaque par l'éthylamine. Elle se présente en cristaux fusibles à 77°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool. Elle se dissout facilement dans les acides étendus et fournit un chloroplatinate.

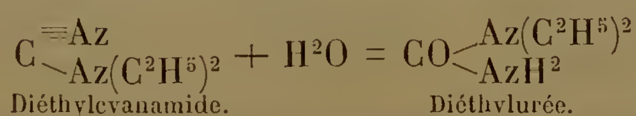
L'acide chlorhydrique gazeux la transforme en chlorhydrate d'éthylamine et éther sulfocyanique, par une réaction inverse de celle qui lui a donné naissance.



L'oxyde de mercure la transforme d'abord en cyanamide disubstituée



mais celle-ci ne tarde pas à réagir sur l'eau formée dans la réaction en donnant une diéthylurée.



SÉLÉNIO-URÉE

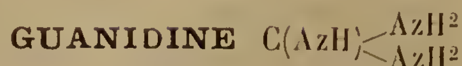
288. — Ce corps prend naissance par l'action de l'hydrogène sélénié sur une solution éthérée de cyanamide, suivant l'équation :



Pour que la réaction marche régulièrement, il est nécessaire que le milieu ne soit pas acide ; aussi la présence d'une trace d'ammoniaque favorise-t-elle l'opération.

La sélénio-urée est très soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide et l'alcool, presque insoluble dans l'éther. Elle fond vers 200° en se décomposant.

GUANIDINE

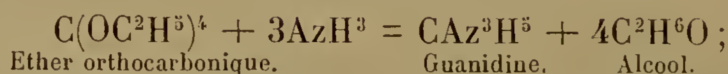


$C(AzH)<{AzH^2 \atop AzH^2}$

289. — On peut dans l'urée remplacer l'oxygène par un groupement AzH également diatomique. Le corps qui prend ainsi naissance n'est autre que la guanidine, qui nous apparaît alors comme une urée substituée, et de fait, elle en présente les modes de formation et les propriétés.

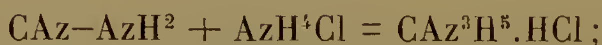
La guanidine a été découverte par Strecker dans l'oxydation de la guanine par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium. La synthèse en a été réalisée d'un grand nombre de manières.

1° En chauffant l'éther orthocarbonique avec de l'ammoniaque (Hofmann)



$$\underset{\text{Ether orthocarbonique.}}{C(OC^2H^5)^4} + 3AzH^3 = \underset{\text{Guanidine.}}{CAz^3H^5} + \underset{\text{Alcool.}}{4C^2H^6O};$$

2° en chauffant la cyanamide avec le chlorhydrate d'ammoniaque (Erlenmeyer)



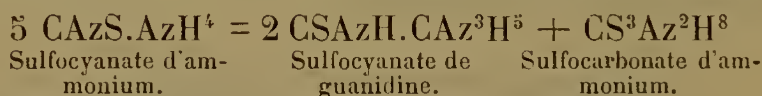
$$CAz{-}AzH^2 + AzH^4Cl = CAz^3H^5.HCl;$$

3° par l'électrolyse d'une solution d'ammoniaque avec des électrodes en charbon de cornue (Millot)



$$3AzH^3 + C + O^2 = CH^5Az^3 + 2H^2O;$$

4° par la décomposition du sulfocyanate d'ammonium

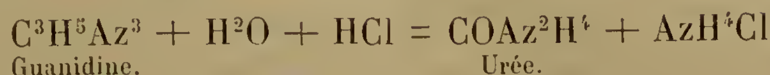


$$\underset{\text{Sulfocyanate d'ammonium.}}{5\,CAzS.AzH^4} = \underset{\text{Sulfocyanate de guanidine.}}{2\,CSAzH.CAz^3H^5} + \underset{\text{Sulfocarbonate d'ammonium.}}{CS^3Az^2H^8}$$

On opère de la façon suivante : Le sulfocyanate d'ammonium, bien sec, est introduit dans un ballon muni d'un thermomètre, et l'on chauffe pendant 20 heures à 180-190°. Le résidu est repris par l'eau, décoloré par le noir animal, et purifié par cristallisations dans l'eau et l'alcool. Le sulfocyanate de guanidine est dissous dans une petite quantité d'eau, décomposé par la quantité équivalente de carbonate de potassium, évaporé à sec, et repris par l'alcool bouillant qui dissout le sulfocyanate de potassium et laisse le carbonate de guanidine. Celui-ci sert à préparer tous les autres sels.

On peut obtenir la guanidine libre, en dissolvant le carbonate dans l'acide sulfurique titré, et précipitant exactement l'acide sulfurique par la baryte. C'est une base énergique, monoacide,

cristallisable. Les acides étendus la transforment à l'ébullition en urée et sel ammoniacal.



$$C^3H^5Az^3 + H^2O + HCl = COAz^2H^4 + AzH^4Cl$$

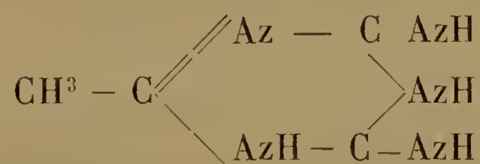
Guanidine. Urée.

Le *chlorhydrate* cristallise en cubes facilement solubles dans l'eau; il donne un chloraurate et un chloroplatinate bien cristallisés en longues aiguilles jaunes.

Le *nitrate* cristallise en tables triangulaires très peu solubles dans l'eau.

Le *sulfocyanate* $CAzSH,CH^5Az^3$ est en magnifiques lames incolores, facilement solubles dans l'eau et l'alcool, fusibles à 118°.

La guanidine s'unit également avec les acides gras et forme avec eux des sels qui se décomposent à 220° en perdant de l'eau et de l'ammoniaque et en laissant de nouvelles bases, les *guanamines*. Ainsi avec l'acide acétique, on obtient l'*acéto-guanamine*



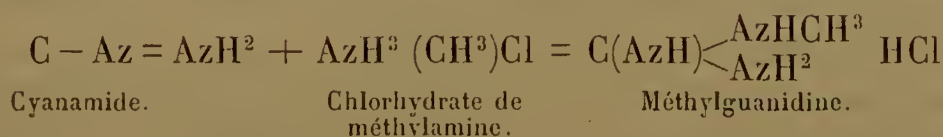
qui cristallise en feuilles rhombiques. Elle fond à 264° et se sublime en partie sans altération. C'est une base monoacide.

La *formoguanamine* cristallise en aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide et l'alcool, fusibles au-dessus de 350° en se décomposant.



MÉTHYLGUANIDINE $C(AzH)<^{AzH.CH^3}_{AzH^2}$

290. — On obtient les guanidines substituées en traitant la cyanamide par les chlorhydrates d'amines. On pourrait encore les obtenir en faisant réagir le sel ammoniac sur les cyanamides substituées.



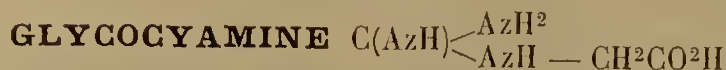
$$C - Az = AzH^2 + AzH^3\ (CH^3)Cl = C(AzH)<^{AzHCH^3}_{AzH^2}\ HCl$$

Cyanamide. Chlorhydrate de méthylamine. Méthylguanidine.

Outre ces modes de formation, on peut obtenir la méthylguanidine (méthyluramine) en faisant réagir sur une solution de créatine des oxydants tels que l'oxyde de mercure ou le permanganate de potassium. Elle forme des cristaux incolores, déli-

quescents, s'unissant aux acides pour former des sels, et donnant des chloraurate et chloroplatinate cristallisés.

Nous décrivons à côté de la guanidine des corps qui ont la même structure moléculaire et les mêmes modes de formation, en sorte que l'on peut les envisager comme des guanidines substituées.

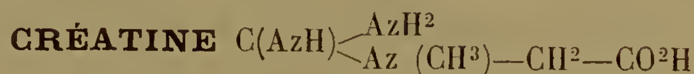


291. — Ce composé se forme par l'union directe du glycocolle et de la cyanamide. Il cristallise en prismes orthorhombiques incolores, difficilement solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante. Ce composé peut s'unir avec les acides pour former de véritables sels ; mais, il peut aussi s'unir avec les oxydes et former des sels cristallisables.

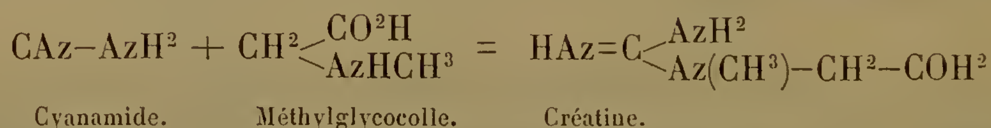
La glycocyamine et ses sels perdent facilement de l'eau quand on les chauffe, et donnent un anhydride, la *glycocyamidine*



qui est un corps franchement basique, ne s'unissant plus aux oxydes pour former des sels.



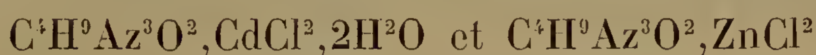
292. — Le méthylglycocolle s'unit comme le glycocolle lui-même avec la cyanamide et donne naissance à une méthylglycocyamine.



Cette méthylglycocyamine est connue depuis fort longtemps sous le nom de créatine et avait été retirée des muscles par Chevreul en 1835. Elle a surtout été étudiée par Liebig (*Ann. Chim. Phys.* (3), t. XXIII, p. 129). On peut la préparer de la façon suivante : La viande hachée est épuisée à plusieurs reprises par de petites quantités d'eau froide. Les liqueurs sont portées à l'ébullition pour coaguler l'albumine, puis filtrées, neutralisées par l'eau de baryte, et évaporées après avoir été débarrassées de l'excès de baryte par un courant de gaz carbonique. La créatine se dépose dans la liqueur concentrée. Les eaux mères en précipitent encore lorsqu'on leur ajoute de l'alcool.

La créatine cristallise en prismes incolores, brillants, renfermant une molécule d'eau de cristallisation. Elle se dissout facilement dans l'eau bouillante, peu dans l'eau froide, et est insoluble dans l'alcool. Elle se dissout dans les acides dilués et forme des sels bien définis. Le *chlorhydrate* cristallise en beaux prismes non déliquescents, il doit être évaporé à basse température sans quoi il se forme de la créatinine.

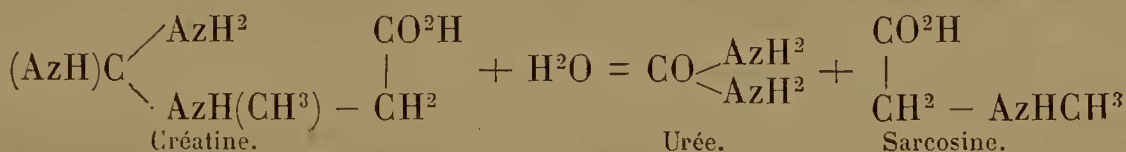
La créatine forme très facilement des chlorures doubles avec les chlorures de zinc et de cadmium, qui ont pour formule



$$C^4H^9Az^3O^2,CdCl^2,2H^2O \quad \text{et} \quad C^4H^9Az^3O^2,ZnCl^2$$

Ces chlorures doubles sont facilement décomposés par le carbonate de sodium en régénérant la créatine. On utilise fréquemment le peu de solubilité de ces sels doubles pour séparer la créatine des liquides qui n'en renferment qu'une petite quantité.

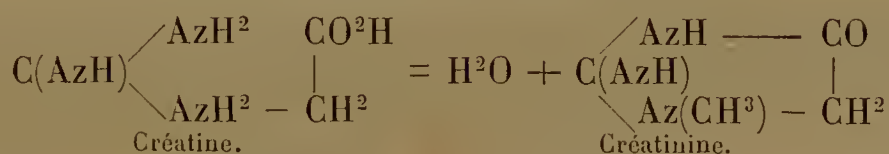
L'eau de baryte dédouble à l'ébullition la créatine en sarcosine et urée.



Créatine. Urée. Sarcosine.

CRÉATININE $C^4H^7Az^3O$

293. — La créatine perd facilement une molécule d'eau lorsque l'on l'évapore en solution légèrement acide et se transforme en créatinine d'après l'équation :



Créatine. Créatinine.

La créatinine existe en petite quantité dans le liquide musculaire, où elle provient de la décomposition de la créatine. Elle existe en assez grande quantité dans l'urine d'où on peut la retirer de la façon suivante : L'urine est concentrée jusqu'au dixième de son volume, puis précipitée avec du chlorure de calcium, filtrée et évaporée de nouveau presque à siccité. On ajoute alors de l'alcool ; on concentre celui-ci, et on ajoute du chlorure de zinc bien neutre. Au bout de quelques jours, il se dépose des cristaux d'un sel double de zinc et de créatinine. On le décompose en le faisant bouillir avec de l'hydrate de plomb, et la liqueur filtrée laisse déposer la créatinine lorsqu'on l'évapore.

La créatinine est une base forte, déplaçant l'ammoniaque de ses sels, formant des sels bien définis, et des sels doubles avec un certain nombre de chlorures métalliques, notamment le chlorure de zinc et le chlorure de cadmium.

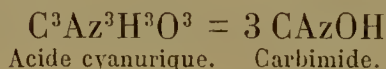
A côté de la créatine, se trouvent dans la chair musculaire, des substances très voisines, longtemps confondues avec. Ce sont les *leucomaïnes* (A. Gautier). Les plus intéressantes sont : la *xanthocréatinine* $C^5H^{10}Az^4O$, la *chrusocréatinine* $C^5H^8Az^4O$ et l'*amphicréatinine* $C^9H^{19}Az^7O^4$. Tous ces composés sont des bases faibles, formant des chlorozincates et des chloroplatinates bien définis.

SÉRIE CYANIQUE.

Sous le nom de composés cyaniques, on désigne deux classes de corps bien distinctes. L'une, à laquelle on doit réserver le nom d'*isocyanique*, est formée par les dérivés de la carbimide $C\leqslant^{AzR}_{O}$. L'autre au contraire a pour formule $C\equiv^{Az}_{OR}$; nous lui conserverons le nom de *série cyanique*.

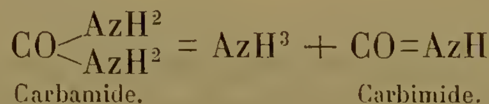
CARBIMIDE (CO=AzH)

294. — La carbimide ou acide isocyanique peut être obtenue, soit par distillation sèche de l'acide cyanurique ou la cyamélide,



$$\underset{\text{Acide cyanurique.}}{C^3Az^3H^3O^3} = \underset{\text{Carbimide.}}{3\,CAzOH}$$

soit en chauffant l'urée avec de l'anhydride phosphorique. C'est du reste le procédé général de formation des imides au moyen des amides.

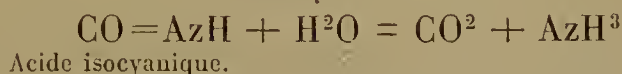


$$\underset{\text{Carbamide.}}{CO<^{AzH^2}_{AzH^2}} = AzH^3 + \underset{\text{Carbimide.}}{CO=AzH}$$

L'opération se fait dans une petite cornue de verre ; on condense les vapeurs qui se dégagent dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant.

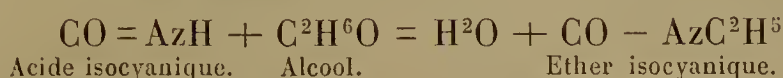
L'acide cyanique est un liquide incolore, doué d'une odeur forte et irritante, déterminant une vive rubéfaction et même la formation d'une ampoule si l'on en laisse tomber une goutte sur la peau. Ce corps n'est stable qu'au-dessous de 0°. Dès qu'on le sort du mélange réfrigérant où il s'est condensé, il fait entendre de légers pétillements et se transforme en une masse blanche qui

est un mélange d'acide cyanurique et d'une substance amorphe, ayant la même composition, la *cyamélide*. L'acide isocyanique est facilement soluble dans l'eau et l'alcool, mais il se décompose presque immédiatement en donnant de l'acide carbonique et de l'ammoniaque dans le premier cas, du cyanate et de l'allophanate d'éthyle dans le second



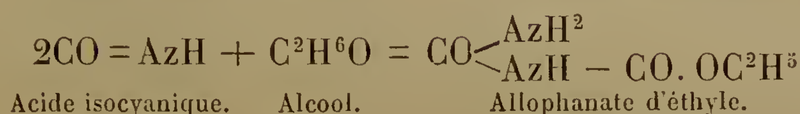
$$CO{=}AzH + H^2O = CO^2 + AzH^3$$

Acide isocyanique.



$$CO{=}AzH + C^2H^6O = H^2O + CO - AzC^2H^5$$

Acide isocyanique. Alcool. Ether isocyanique.



$$2CO{=}AzH + C^2H^6O = CO{<}^{AzH^2}_{AzH} - CO.\,OC^2H^5$$

Acide isocyanique. Alcool. Allophanate d'éthyle.

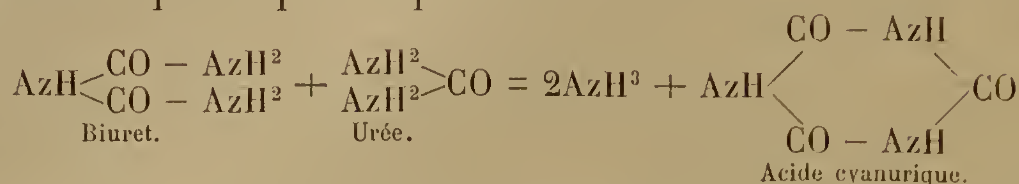
La carbimide forme des dérivés métalliques que l'on désigne sous le nom impropre de cyanates ou mieux sous celui d'isocyanates. Ces composés ne peuvent régénérer la carbimide si l'on les traite par un acide, car l'eau qui se produit dans la réaction la décompose en acide carbonique et ammoniaque. Si l'on emploie un acide non oxygéné, tel que l'acide chlorhydrique sec, l'acide cyanique est mis en liberté, mais il se combine immédiatement avec un excès d'acide chlorhydrique pour former un composé liquide ayant pour formule $CAzOH,HCl$.

ACIDE CYANURIQUE ($C^3Az^3H^3O^3$)

295. — Ce composé, polymère de l'acide cyanique, se forme dans un très grand nombre de réactions. On le prépare habituellement en chauffant de l'urée dans un matras jusqu'à ce qu'elle ne perde plus d'ammoniaque, ou mieux en dirigeant un courant de chlore sec à la surface d'urée fondue. La masse est alors épuisée par l'eau froide, puis dissoute dans l'eau bouillante qui le laisse déposer par refroidissement. L'acide cyanurique se dépose de sa solution aqueuse en beaux prismes clinorhombiques renfermant deux molécules d'eau de cristallisation. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. C'est un acide peu énergique formant des sels bien cristallisés; il fonctionne comme tribasique.

D'après son mode de formation au moyen de l'urée par perte d'ammoniaque, on doit admettre qu'il se produit d'abord du biuret

qui s'unit avec une troisième molécule d'urée et perte de deux d'ammoniaque d'après l'équation :



Deux réactions permettent de caractériser l'acide cyanurique : 1° on obtient un précipité violet par addition d'une solution ammoniacale de sulfate de cuivre; 2° on traite dans un verre de montre la solution à essayer, par la soude concentrée, et on chauffe doucement; il se forme à chaud des aiguilles de cyanurate de sodium qui peuvent se redissoudre par le refroidissement si la solution n'est pas concentrée.

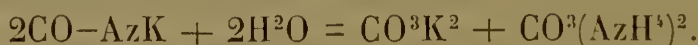
ISOCYANATE DE POTASSIUM

296. — Ce composé important se forme toutes les fois que l'on oxyde un cyanure ; il prend encore naissance par l'action de la potasse alcoolique sur l'urée.

Pour le préparer, on sèche du ferrocyanure de potassium, on le pulvérise et on le passe au tamis de soie. On fait subir la même opération à du peroxyde de manganèse, puis on chauffe dans une poêle un mélange de 2 parties de ferrocyanure et de 1 partie de peroxide, en remuant jusqu'à ce que la masse ait subi une demi-fusion. On la pulvérise alors et on l'épuise à chaud par de l'alcool à 85 p. 100. Le cyanate de potassium se dépose par le refroidissement de l'alcool (Würtz).

Un procédé plus expéditif, mais qui donne de moins bons rendements, consiste à fondre dans un creuset du cyanure de potassium avec de la litharge ou du minium. La masse fondue est épuisée par l'alcool à 85 p. 100 comme plus haut.

L'isocyanate de potassium cristallise en lamelles transparentes. anhydres, très solubles, dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid. Il absorbe rapidement l'humidité de l'air et se convertit en carbonate de potassium et d'ammoniaque



$$2CO{-}AzK + 2H^2O = CO^3K^2 + CO^3(AzH^4)^2.$$

Ce sel sert à préparer tous les autres isocyanates.

ISOCYANATE D'ARGENT (COAz—Ag)

297. — On l'obtient par double décomposition, en versant une

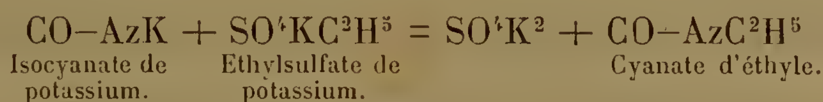
solution aqueuse de cyanate de potassium dans du nitrate d'argent. Il se forme également quand on évapore une solution d'urée avec du nitrate d'argent. C'est une poudre blanche, amorphe, que l'acide chlorhydrique transforme en chlorure d'argent avec formation de la combinaison d'acides cyanique et chlorhydrique que nous avons décrite plus haut (§ 312).

ISOCYANATE D'AMMONIUM $CO{=}Az{-}AzH^4$

298. — On peut obtenir ce composé, isomère de l'urée, en triturant le cyanate d'argent avec une solution de sel ammoniac; mais il est préférable de faire arriver dans un même ballon des vapeurs de carbimide et de gaz ammoniac. Il se dépose une matière blanche solide, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, et qui présente toutes les réactions des cyanates. Ainsi elle dégage de l'acide carbonique avec les acides, et de l'ammoniaque avec les bases. Mais si l'on fait bouillir la solution, ou si on l'abandonne plusieurs jours à elle-même elle se transforme en urée.

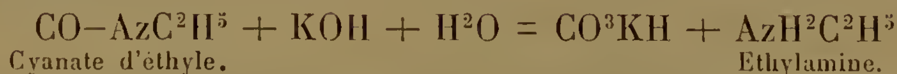
ÉTHERS ISOCYANIQUES

299. — Les éthers isocyaniques ont été découverts par Würtz (*Ann. chim. et phys.*, (3), t. 42, p. 43). Aussi les désigne-t-on encore fréquemment sous le nom d'*éthers cyaniques de Würtz*, pour les distinguer des vrais éthers cyaniques, connus sous le nom d'*éthers cyaniques de Cloez*. Ils prennent naissance par la distillation sèche d'un mélange de sels de potassium de la carbimide, et de l'acide sulfoconjugué de l'alcool à éthérifier.



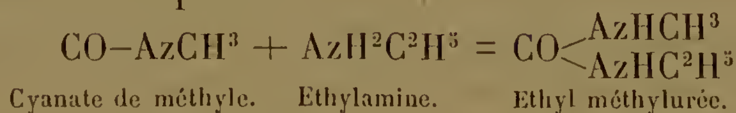
$$\underset{\text{Isocyanate de potassium.}}{CO{-}AzK} + \underset{\text{Ethylsulfate de potassium.}}{SO^4KC^2H^5} = SO^4K^2 + \underset{\text{Cyanate d'éthyle.}}{CO{-}AzC^2H^5}$$

Ils se dédoublent par l'action de la potasse en carbonate et ammoniaques composées



$$\underset{\text{Cyanate d'éthyle.}}{CO{-}AzC^2H^5} + KOH + H^2O = CO^3KH + \underset{\text{Ethylamine.}}{AzH^2C^2H^5}$$

Par l'action de l'ammoniaque ou des amines, ils donnent naissances aux urées composées



$$\underset{\text{Cyanate de méthyle.}}{CO{-}AzCH^3} + \underset{\text{Ethylamine.}}{AzH^2C^2H^5} = \underset{\text{Ethyl méthylurée.}}{CO{<}^{AzHCH^3}_{AzHC^2H^5}}$$

Le *cyanate de méthyle* est un liquide incolore, mobile, bouillant à 40°. Il se transforme peu à peu en cyanurate.

Pour préparer le *cyanate d'éthyle* on chauffe au bain d'huile vers 200° un mélange de cyanate de potassium avec le double de son poids d'éthylsulfate de potassium, tous deux bien secs, et l'on condense avec soin les vapeurs qui se dégagent. On trouve dans le récipient des cristaux d'éther cyanurique baignés d'éther cyanique liquide. On les sépare à la trompe, et on le rectifie à plusieurs reprises en recueillant ce qui passe vers 60°.

C'est un liquide incolore, facilement soluble dans l'éther, bouillant à 60° et qui éprouve les décompositions que nous avons signalées plus haut.

ÉTHERS CYANURIQUES

300. — Les éthers cyanuriques se produisent dans la même réaction que les éthers cyaniques. Comme le rendement en éther cyanique est d'autant plus grand que le cyanate de potassium dont on se sert est plus récemment préparé, il est naturel de penser que la transformation a lieu déjà dans le cyanate de potassium lui-même. Du reste les éthers cyaniques une fois formés se transforment, lentement il est vrai, en éthers cyanuriques.

Ces derniers sont tous solides, cristallisent facilement et possèdent les réactions que nous avons attribuées aux éthers cyaniques; seulement elles sont plus lentes qu'avec ces derniers.

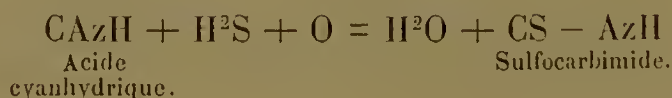
Le *cyanurate de méthyle* $C^3O^3Az^3(CH^3)^3$ cristallise en prismes opaques, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fondant à 175°, bouillant vers 274°. Le *cyanurate d'éthyle* ressemble beaucoup au précédent; il fond vers 85° et bout à 253°.

DÉRIVÉS SULFURÉS DE L'ACIDE ISOCYANIQUE.

301. — L'oxygène de l'acide isocyanique peut être remplacé par du soufre et donne naissance à une nouvelle série de composés, les isosulfocyanates, qui sont beaucoup plus stables que l'acide isocyanique et ses dérivés.

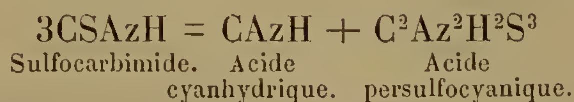
ACIDE ISOSULFOCYANIQUE OU SULFOCARBIMIDE $CS{=}AzH$

Ce composé prend naissance en décomposant un isosulfocyanate par un acide, ou en abandonnant au contact de l'air de l'acide cyanhydrique mélangé d'acide sulfhydrique.



$$\underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} + H^2S + O = H^2O + \underset{\text{Sulfocarbimide.}}{CS-AzH}$$

C'est une huile incolore, se solidifiant à — 12°, soluble dans l'eau en toutes proportions. Il se décompose très facilement, surtout à l'état de solution en acide cyanhydrique et acide persulfocyanique, d'après l'équation :



$$3CSAzH = CAzH + C^2Az^2H^2S^3$$

Sulfocarbimide. Acide cyanhydrique. Acide persulfocyanique.

Les solutions de l'acide sulfocyanique et celles de ses sels sont colorées en rouge sang par les sels ferriques, et cette coloration ne disparaît pas quand on ajoute de l'acide chlorhydrique.

ISOSULFOCYANATE D'AMMONIUM ($CS—Az—AzH^4$)

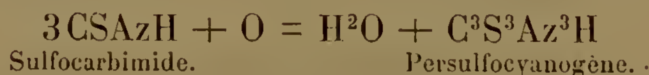
Ce sel important peut être obtenu de plusieurs façons différentes :

On peut traiter l'acide cyanhydrique par le sulfhydrate d'ammoniaque auquel on ajoute un excès de fleur de soufre ; on laisse digérer quelque temps au bain-marie, on fait bouillir pour chasser le sulfhydrate, on filtre et on évapore à cristallisation.

Mais il est plus avantageux d'abandonner du sulfure de carbone avec 30 fois son volume d'un mélange à parties égales d'ammoniaque et d'alcool. Au bout de 24 heures, on distille l'alcool qui entraîne le sulfure d'ammonium formé, et on évapore jusqu'à cristallisation.

Le sulfocyanate d'ammonium cristallise en tables anhydres très déliquescentes, fusibles à 159°. Il est très facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Lorsque l'on le soumet à l'action des oxydants, tels que le brome ou l'iode en présence de l'eau, ou l'acide azoteux, il se dépose un corps jaune que l'on désigne sous le nom impropre de *persulfocyanogène*



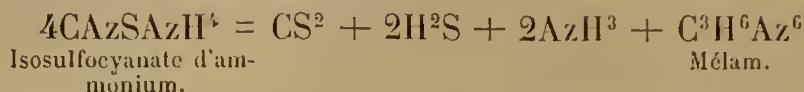
$$3CSAzH + O = H^2O + C^3S^3Az^3H$$

Sulfocarbimide. Persulfocyanogène.

Lorsqu'on le chauffe vers 160-170°, il se transforme partiellement en sulfocarbamide, mais la réaction n'est jamais totale, il semble s'établir un équilibre entre la sulfocarbamide et l'isosulfocyanate d'ammonium.

Soumis à la distillation sèche, le sulfocyanate d'ammonium dé-

gage de l'hydrogène sulfuré, du sulfure de carbone et de l'ammoniaque et laisse un résidu de *mélam*



$$4CAzSAzH^4 = CS^2 + 2H^2S + 2AzH^3 + C^3H^6Az^6$$

Isosulfocyanate d'ammonium. — Mélam.



$$2C^3H^6Az^6 = 3AzH^3 + C^6H^3Az^9$$

Mélam. — Hydromellon.

L'isosulfocyanate d'ammonium dissout facilement le chlorure et l'iodure d'argent; aussi peut-il remplacer en photographie le cyanure de potassium dont il ne possède pas les propriétés vénéneuses.

ISOSULFOCYANATE DE POTASSIUM

302. — Le procédé le plus simple pour préparer ce composé consiste à distiller le sulfocyanate d'ammonium brut, dont nous avons indiqué la préparation dans le paragraphe précédent, avec du sulfure de potassium. Il distille du sulfure d'ammonium tandis que le sulfocyanate de potassium reste dans la cornue. On le purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool.

Le sulfocyanate de potassium cristallise en longs prismes quadratiques, anhydres, très déliquescents et très solubles dans l'alcool. Il n'est pas vénéneux et passe inaltéré dans l'urine. Chose singulière, il en existe même dans la salive normale, ou du moins celle-ci présente la réaction des sulfocyanates avec les sels ferriques.

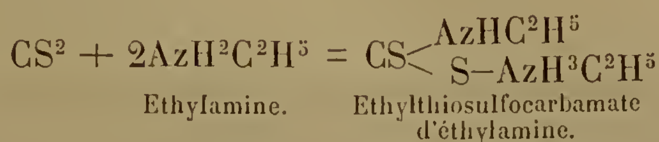
La solution de sulfocyanate de potassium donne avec le chlorure mercurique un précipité blanc de sulfocyanate mercurique, qui se décompose lorsque l'on le chauffe, en se boursouflant énormément; il se dégage de l'azote, du sulfure de carbone, du cyanogène, et il reste un résidu qui occupe un volume considérable et qui est formé principalement de mellon et de mercure métallique. C'est ce sulfocyanate de mercure que l'on vend après l'avoir aggloméré sous le nom de *serpent de Pharaon.*

ÉTHERS ISOSULFOCYANIQUES

303. — Les éthers isosulfocyaniques ont pour formule CS=AzR; ils sont fréquemment désignés sous les noms d'*essences de moutarde* ou de *sénévols*, parce que l'essence de moutarde a été le premier éther connu de cette classe.

Le mode de préparation le plus employé pour ces éthers con-

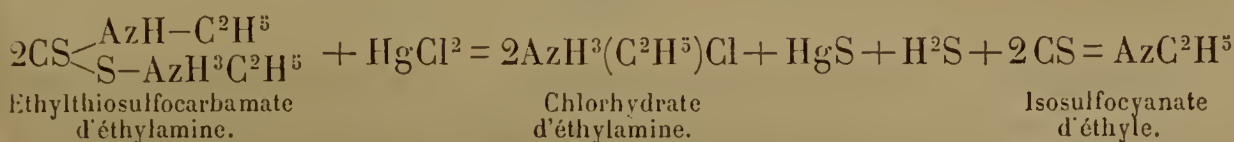
siste à soumettre le sulfure de carbone à l'action des amines primaires en solution alcoolique. Il se forme d'abord un acide thiosulfocarbamique substitué



$$CS^2 + 2AzH^2C^2H^5 = CS{<}^{AzHC^2H^5}_{S-AzH^3C^2H^5}$$

Ethylamine. — Ethylthiosulfocarbamate d'éthylamine.

On chasse l'alcool au bain-marie, on dissout dans l'eau et on fait bouillir avec du chlorure de mercure qui détruit l'acide thiosulfocarbamique d'après l'équation :



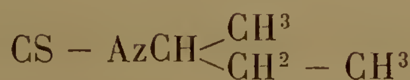
$$2CS{<}^{AzH-C^2H^5}_{S-AzH^3C^2H^5} + HgCl^2 = 2AzH^3(C^2H^5)Cl + HgS + H^2S + 2CS = AzC^2H^5$$

Ethylthiosulfocarbamate d'éthylamine. — Chlorhydrate d'éthylamine. — Isosulfocyanate d'éthyle.

ISOSULFOCYANATE D'ÉTHYLE

304. — Nous venons d'indiquer son mode de préparation. C'est un liquide incolore, bouillant à 134°, insoluble dans l'eau, possédant une odeur piquante qui provoque le larmoiement.

Le *Cochlearia officinalis* fournit par distillation une essence, bouillant à 159°,5, qui est identique avec l'isosulfocyanate butylique secondaire

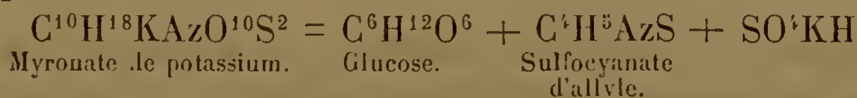


$$CS - AzCH{<}^{CH^3}_{CH^2 - CH^3}$$

ainsi que l'a montré la comparaison avec le produit synthétique.

ISOSULFOCYANATE D'ALLYLE

305. — Ce composé, fréquemment désigné sous le nom d'essence de moutarde, n'existe pas tout formé dans la moutarde noire. Celle-ci contient un glucoside, l'acide myronique $C^{10}H^{18}KAzO^{10}S^2$ qui se dédouble par hydratation sous l'action d'un ferment, la *myrosine*, également contenue dans la moutarde noire, suivant l'équation



$$C^{10}H^{18}KAzO^{10}S^2 = C^6H^{12}O^6 + C^4H^5AzS + SO^4KH$$

Myronate de potassium. — Glucose. — Sulfocyanate d'allyle.

Pour le préparer, on abandonne quelque temps avec de l'eau le tourteau de graines de moutarde noire, puis on distille et on recueille l'essence formée. On peut le préparer synthétiquement en distillant du bromure ou de l'iodure d'allyle avec du sulfocyanate de potassium. C'est un liquide incolore, d'une odeur très piquante, bouillant à 150°. Il est peu soluble dans l'eau.

Il produit très rapidement la rubéfaction de la peau, et peut même déterminer la formation d'ampoules.

---

306. — L'acide carbonique peut donner naissance à un nitrile qui dériverait de l'acide orthocarbonique par remplacement de trois oxhydriles par un atome d'azote, et qui serait par conséquent



Ce serait le véritable acide cyanique. Cet acide n'est pas connu à l'état libre; il se transforme immédiatement en carbimide ou acide isocyanique, lorsque l'on cherche à l'isoler; mais on connaît un grand nombre de ses dérivés, notamment des sels et des éthers. Ces derniers ont été découverts par Cloëz qui les a d'abord décrits sous le nom d'éthers isocyaniques, laissant le nom d'éthers cyaniques aux composés décrits par Würtz (§ 317). Une étude plus approfondie de la constitution de ces corps a fait intervertir leurs noms. Pour éviter toute confusion, on désigne souvent ces deux classes d'éthers sous le nom d'éthers cyaniques de Würtz et éthers cyaniques de Cloëz. Ces derniers composés dérivant du chlorure $C \begin{smallmatrix} \equiv Az \\ - Cl \end{smallmatrix}$, nous commencerons par l'étude de ce composé.

CHLORURE DE CYANOGÈNE (CAzCl)

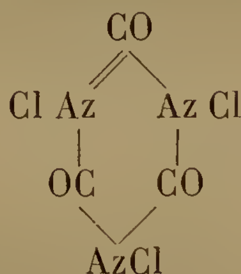
307. — Le chlorure de cyanogène, ainsi que le bromure et l'iodure ont été découverts en 1827 par Serullas (*Ann. Chim. Phys.*, 35, p. 291). Le chlorure a été décrit sous trois formes, gazeux, liquide et solide. Il est à peu près certain aujourd'hui que le chlorure gazeux n'est que du chlorure liquide impur et à l'état de vapeur.

Pour préparer le chlorure liquide, on dirige un courant de chlore dans de l'acide cyanhydrique refroidi à 0° et disposé dans une cornue communiquant avec un récipient refroidi dans un mélange de glace et de sel. Il distille un liquide incolore, plus léger que l'eau, que l'on soumet à l'action de l'oxyde de mercure, en refroidissant. Après quelques heures de contact, on distille et on condense les vapeurs dans un récipient bien refroidi. Le chlorure de cyanogène est un liquide limpide, d'odeur très irritante.

Il bout à 15°,5 et se solidifie à — 5°. Il est insoluble dans l'eau qui le décompose peu à peu. Pur, il se conserve sans altération, mais il se transforme facilement en chlorure solide quand il contient une trace de chlore.

Le chlorure de cyanogène solide se forme en même temps que le précédent, dans l'action du chlore sur l'acide cyanhydrique, mais on peut le préparer plus facilement en distillant l'acide cyanurique avec du perchlorure de phosphore. Le produit distillé est traité par l'eau, puis filtré, et on fait cristalliser dans l'éther la partie insoluble.

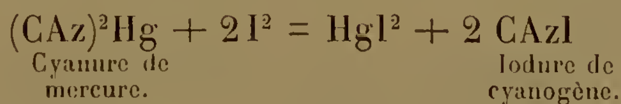
Il forme des aiguilles jaunes, fusibles à 140°, bouillant à 190°. Il est peu soluble dans l'eau et très vénéneux. L'eau et l'alcool le transforment, lentement à froid, rapidement à chaud, en acide cyanurique. Cette réaction, jointe à son mode de production par l'acide cyanurique, nous autorise à lui attribuer la formule



BROMURE ET IODURE DE CYANOGÈNE

308. — On prépare le bromure de cyanogène en versant 1 partie de brome sur 2 parties de cyanure de mercure refroidi à 0°, et laissant se réchauffer lentement le mélange. Il vient de sublimer de beaux cristaux de bromure de cyanogène CAzBr qui cristallise en cubes. Il possède une très grande tension de vapeur et se sublime facilement dès la température de 10° dans les vases qui le renferment. Il est très soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'eau.

L'iodure de cyanogène s'obtient par une réaction analogue en triturant ensemble de l'iode et du cyanure de mercure, et abandonnant le mélange dans un flacon bien bouché



L'iodure de cyanogène vient de sublimer sur les parois du flacon.

Il forme de belles aiguilles incolores, très denses, volatiles à 45°, solubles dans l'alcool et l'éther

CYANATE DE POTASSIUM $CAz{-}OK$

309. — Lorsque l'on fait passer des vapeurs de chlorure de cyanogène dans de la potasse, on obtient du cyanate de potassium d'après l'équation

$$\underset{\text{Chlorure de cyanogène.}}{CAzCl} + 2KOH = KCl + H^2O + \underset{\text{Cyanate de potassium.}}{CAz{-}OK}$$

Il cristallise en longues aiguilles. Sa solution aqueuse ne précipite pas le nitrate d'argent.

ÉTHERS CYANIQUES

310. — On obtient ces éthers en faisant réagir le chlorure de cyanogène liquide sur les dérivés sodés des alcools.

$$\underset{\text{Méthylate de sodium.}}{CH^3{-}ONa} + \underset{\text{Chlorure de cyanogène.}}{CAzCl} = NaCl + \underset{\text{Cyanate de méthyle.}}{CAz{-}OCH^3}$$

Ces éthers ne sont pas volatils sans décomposition. Traités par les alcalis, ils ne se décomposent pas en acide carbonique et amine primaire comme les éthers isocyaniques, mais régénèrent l'alcool et le cyanate de potassium.

Le *cyanate de méthyle* $CAz{-}OCH^3$, est un liquide incolore dont la densité est 1,1746 à 15°.

Le *cyanate d'éthyle* ou *cyanétholine* est un liquide huileux, incolore, ayant une densité de 1,127 à 15°. Il se décompose à la température de 120°.

SULFURE DE CYANOGÈNE $(CAz)^2S$

311. — On prépare ce corps en mélangeant du sulfocyanate d'argent avec une dissolution éthérée d'iodure de cyanogène, évaporant à sec, et dissolvant le sulfure de cyanogène formé dans le sulfure de carbone

$$\underset{\text{Sulfocyanate d'argent.}}{CSAzAg} + \underset{\text{Iodure de cyanogène.}}{CAzI} = AgI + \underset{\text{Sulfure de cyanogène.}}{(CAz)^2S}$$

On l'obtient également en traitant le cyanure de mercure par

le chlorure de soufre. C'est un corps solide, jaune, fusible à 60°, mais se sublimant dès 30 à 40°. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

CYANAMIDE $CAz-AzH^2$

312. — La cyanamide se forme lorsque l'on traite par le gaz ammoniac sec une solution éthérée de chlorure de cyanogène

$$\underset{\text{Chlorure de cyanogène.}}{CAz-Cl} + 2AzH^3 = AzH^4Cl + \underset{\text{Cyanamide.}}{CAz-AzH^2}$$

Pour préparer la cyanamide, on traite la sulfo-urée par l'oxyde de mercure,

$$\underset{\text{Sulfo-urée.}}{CS(AzH^2)^2} + HgO = HgS + H^2O + \underset{\text{Cyanamide.}}{CAz^2H^2}$$

en observant les précautions suivantes : On commence par préparer l'oxyde de mercure en faisant bouillir une solution de sublimé et y versant par petites portions de la lessive de soude, jusqu'à ce que tout le précipité soit transformé en oxyde rouge. On le lave alors avec soin jusqu'à ce qu'il ne renferme plus trace d'alcali, et on le triture avec une solution aqueuse de sulfo-urée. On concentre d'abord au bain-marie, puis dans le vide sec après l'avoir additionné de quelques gouttes d'acide acétique.

La cyanamide est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, peu soluble dans la benzine et le chloroforme. Elle cristallise en petits prismes fusibles à 40°, et se transforme à 190° en un isomère, la mélamine. Les acides dilués le transforment aisément en urée

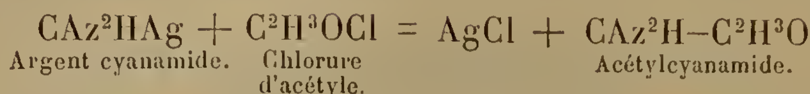
$$\underset{\text{Cyanamide.}}{CAz^2H^2} + H^2O = \underset{\text{Urée.}}{COAz^2H^4}$$

Elle s'unit avec l'acide chlorhydrique sec en donnant un chlorhydrate, CAz^2H^2,HCl, corps cristallisé blanc, soluble dans l'eau.

Le sodium réagit sur une solution éthérée de cyanamide en donnant la *cyanamide sodium* CAz^2HNa, corps solide, soluble dans l'eau, avec lequel on peut préparer par double décomposition les autres dérivés métalliques de la cyanamide. Le dérivé argentique CAz^2HAg est un précipité jaune insoluble dans l'eau. On peut encore obtenir ce composé, en ajoutant du nitrate d'argent ammoniacal à une solution aqueuse de cyanamide. Il se dissout dans l'ammoniaque, et s'en dépose à l'état cristallin.

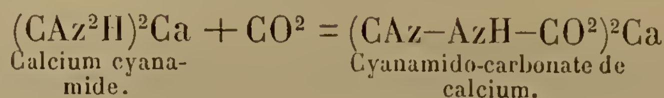
Les anhydrides et les chlorures acides réagissent facilement

sur les dérivés métalliques de la cyanamide en donnant des cyanamides à radicaux acides.



$$CAz^2HAg + C^2H^3OCl = AgCl + CAz^2H{-}C^2H^3O$$

Argent cyanamide. Chlorure d'acétyle. Acétylcyanamide.

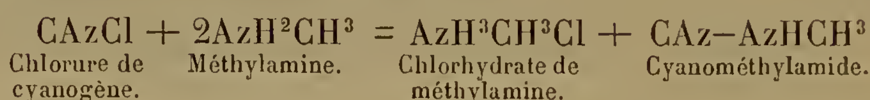


$$(CAz^2H)^2Ca + CO^2 = (CAz{-}AzH{-}CO^2)^2Ca$$

Calcium cyanamide. Cyanamido-carbonate de calcium.

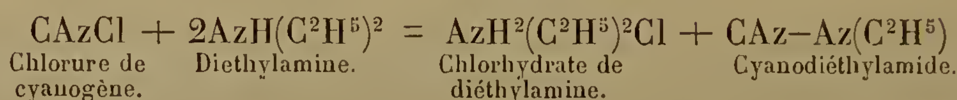
CYANAMIDES SUBSTITUÉES.

313. — Le chlorure de cyanogène réagit sur les amines en donnant des cyanamides substituées



$$CAzCl + 2AzH^2CH^3 = AzH^3CH^3Cl + CAz{-}AzHCH^3$$

Chlorure de cyanogène. Méthylamine. Chlorhydrate de méthylamine. Cyanométhylamide.



$$CAzCl + 2AzH(C^2H^5)^2 = AzH^2(C^2H^5)^2Cl + CAz{-}Az(C^2H^5)$$

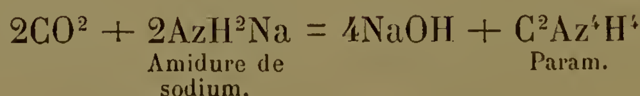
Chlorure de cyanogène. Diethylamine. Chlorhydrate de diéthylamine. Cyanodiéthylamide.

Les cyanamides substituées sont des bases faibles, donnant des sels avec les acides forts ; mais l'eau les décompose déjà partiellement.

La cyanamide est très instable et offre une grande tendance à la polymérisation. Ses polymères, le param et la mélamine, n'appartiennent plus au même groupe, car ils ne peuvent plus régénérer la cyanamide dont ils dérivent ; nous les décrirons cependant à côté de ce corps, leur constitution étant encore incomplètement connue.

PARAM ($C^2Az^4H^4$)

314. — Le param est un polymère de la cyanamide qui se dépose dans la cyanamide lorsqu'on la conserve. On l'obtient encore en faisant passer de l'acide carbonique sur de l'amidure de sodium



$$2CO^2 + 2AzH^2Na = 4NaOH + C^2Az^4H^4$$

Amidure de sodium. Param.

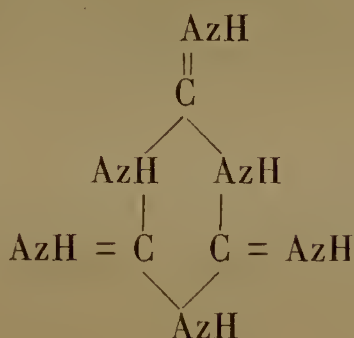
Il cristallise en prismes groupés concentriquement, fusibles vers 100°, bouillant à 180°. Il ne précipite pas les sels d'argent comme la cyanamide.

MÉLAMINE ($C^3Az^6H^6$)

315. — La cyanamide se transforme en mélamine lorsqu'on la chauffe au-dessus de 150°. On la prépare de la façon suivante. On soumet à la distillation sèche en mélange de sulfocyanate de potassium et de chlorhydrate d'ammoniaque ; on lave le résidu à l'eau froide, puis on le dissout dans la potasse étendue et bouillante, et on évapore jusqu'à cristallisation. La mélamine se dépose par refroidissement.

La mélamine est une base qui forme des sels bien cristallisés. Le nitrate cristallise en longues aiguilles soyeuses, assez peu solubles dans l'eau froide. L'oxalate est encore moins soluble.

On peut envisager la mélamine comme la *cyanuramide* et la représenter par la formule



CHAPITRE II

316. — Nous avons déjà eu l'occasion d'étudier un certain nombre de synthèses de composés à deux atomes de carbone, et nous savons que l'on peut obtenir ces corps de bien des façons différentes à l'aide de composés à un atome de carbone.

La plupart d'entre eux sont préparés au moyen de trois composés à deux atomes de carbone faciles à se procurer, qui sont : l'alcool, l'acide acétique et l'acide oxalique.

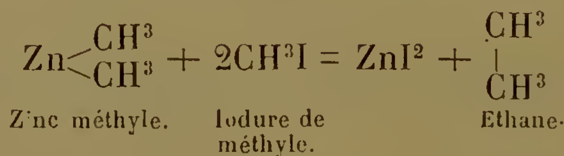
Nous rattacherons, comme nous l'avons fait pour la série du gaz des marais, tous les composés à deux atomes de carbone à l'hydrocarbure saturé, c'est-à-dire à l'éthane



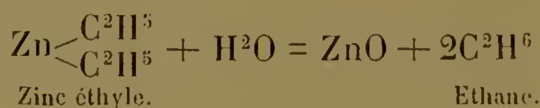
et nous étudierons successivement ceux de ces composés où la substitution porte sur un seul groupe CH^3 ou sur les deux.

ÉTHANE C^2H^6

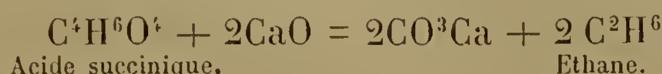
317. — L'éthane se produit dans un grand nombre de réactions. Il prend naissance par l'action du zinc méthyle sur l'iodure de méthyle



Cette réaction lui a valu le nom de *diméthyle*, sous lequel il est fréquemment désigné. Il prend encore naissance dans l'action de l'eau sur le zinc éthyle :



Enfin il se forme par électrolyse d'un grand nombre de composés tels que les acétates, par décomposition sèche des propionates et des succinates en présence d'un excès d'alcali



$$\underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4} + 2CaO = 2CO^3Ca + 2\,\underset{\text{Ethane.}}{C^2H^6}$$

L'éthane est un gaz incolore, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool. Il brûle avec une flamme peu éclairante.

Le chlore et le brome sont presque les deux seuls réactifs qui l'attaquent. Avec le chlore, on obtient les produits de substitution suivants :

CH^3-CH^2Cl	Chlorure d'éthyle.
CH^2Cl-CH^2Cl	Chlorure d'éthylène.
CH^3-CHCl^2	Chlorure d'éthylidène.
CH^3-CCl^3	Chloroforme éthylique.
CCl^3-CCl^3	Ethane perchloré.

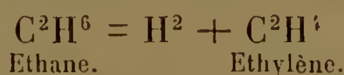
L'éthane peut donner naissance à deux hydrocarbures non saturés, l'éthylène et l'acétylène.

ÉTHYLÈNE C^2H^4

318. — L'éthylène a pour formule $\begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{matrix}$. Il pourrait présenter un isomère $\begin{matrix} =CH \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$, qui n'est pas connu à l'état de liberté, mais dont on connaît de nombreux dérivés.

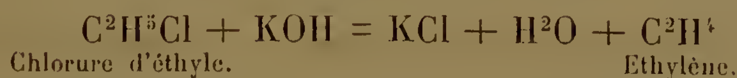
Il a été découvert en 1795 par quatre chimistes hollandais qui l'ont obtenu en chauffant l'alcool avec l'acide sulfurique, et a été longtemps désigné sous le nom de *gaz des Hollandais*, *gaz oléfiant* (1), *hydrogène bicarboné*.

Ce corps se forme dans une foule de réactions ; la distillation sèche de la plupart des matières organiques en fournit une petite quantité. Il se forme même dans la décomposition par la chaleur des hydrocarbures saturés



$$\underset{\text{Ethane.}}{C^2H^6} = H^2 + \underset{\text{Ethylène.}}{C^2H^4}$$

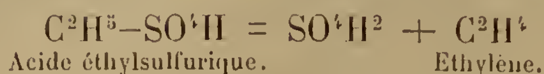
Le chlorure d'éthyle traité par la potasse fournit de l'éthylène



$$\underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{C^2H^5Cl} + KOH = KCl + H^2O + \underset{\text{Ethylène.}}{C^2H^4}$$

(1) On l'appelait gaz oléfiant parce qu'en s'unissant avec le chlore il fournissait un liquide oléagineux (liqueur des Hollandais).

Mais on le prépare toujours en distillant l'acide éthylsulfurique.

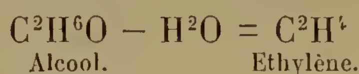


$$C^2H^5{-}SO^4H = SO^4H^2 + C^2H^4$$

Acide éthylsulfurique. Ethylène.

On mélange dans un ballon une partie d'alcool avec quatre parties d'acide sulfurique concentré ; on ajoute au mélange un peu de paraffine, puis on chauffe doucement. Les gaz sont dirigés dans un flacon plein de potasse caustique qui retient une petite quantité d'acides sulfureux et carbonique qui se forment toujours, puis recueillis sur la cuve à eau.

Il semble que la réaction consiste dans une simple déshydratation de l'alcool sous l'action de l'acide sulfurique concentré.



$$C^2H^6O - H^2O = C^2H^4$$

Alcool. Ethylène.

Il faut cependant remarquer que, pour avoir un bon rendement en éthylène, il faut laisser la température s'élever fortement lors du mélange de l'acide sulfurique et de l'alcool, et attendre 24 heures avant de chauffer le mélange. Dans ces conditions, la presque totalité de l'alcool est transformée en acide éthylsulfurique ; on doit donc admettre que l'éthylène prend naissance par la décomposition de celui-ci.

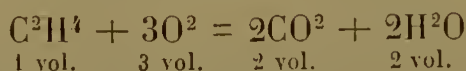
319. — L'éthylène est un gaz incolore, d'une légère odeur éthérée, se liquéfiant à — 110°. Sa densité à 0° est 0,9784.

Il est peu soluble dans l'eau et la benzine, plus soluble dans l'alcool et l'éther.

Températures.	Solubilité dans l'eau.	Solubilité dans l'alcool.
0°	0.2565	3.595
10°	0.1873	3.0859
20°	0.1488	2.7131

Il est facilement absorbé par le chlorure cuivreux ammoniacal, qui ne donne avec lui aucun composé défini.

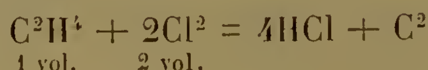
L'éthylène brûle à l'air avec une flamme éclairante, une partie du charbon étant mise en liberté. Il détone dans l'eudiomètre et brûle complètement lorsqu'on lui fournit 3 volumes d'oxygène :



$$C^2H^4 + 3O^2 = 2CO^2 + 2H^2O$$

1 vol. 3 vol. 2 vol. 2 vol.

Le chlore le décompose facilement au contact d'un corps en ignition

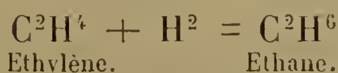


$$C^2H^4 + 2Cl^2 = 4HCl + C^2$$

1 vol. 2 vol.

La chaleur le décompose en donnant du charbon, du gaz des marais, de l'acétylène et des carbures plus complexes provenant sans doute de l'union de l'acétylène formé avec un excès d'éthylène.

Il a en effet la propriété de s'unir avec l'hydrogène et les hydrocarbures non saturés lorsque l'on le chauffe avec eux, surtout en présence de mousse de platine

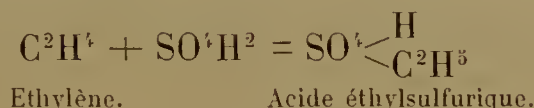


$$\underset{\text{Ethylène.}}{C^2H^4} + H^2 = \underset{\text{Ethane.}}{C^2H^6}$$



$$\underset{\text{Ethylène.}}{C^2H^4} + \underset{\text{Acétylène.}}{C^2H^2} = \underset{\text{Crotonylène.}}{C^4H^6}$$

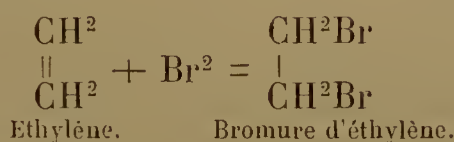
L'acide sulfurique concentré le condense lentement en formant de l'acide éthylsulfurique



$$\underset{\text{Ethylène.}}{C^2H^4} + SO^4H^2 = \underset{\text{Acide éthylsulfurique.}}{SO^4{<}^{H}_{C^2H^5}}$$

Les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, le convertissent de même en éthers de l'alcool éthylique.

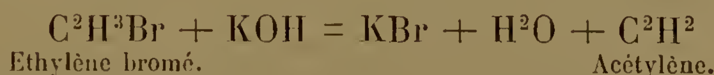
Il s'unit à volume égal au brome, au chlore à l'acide hypochloreux, en donnant le chlorure et le bromure d'éthylène qui sont des éthers du glycol.



$$\underset{\text{Ethylène.}}{\begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{matrix}} + Br^2 = \underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{\begin{matrix} CH^2Br \\ | \\ CH^2Br \end{matrix}}$$

ACÉTYLÈNE C^2H^2

320. — L'acétylène a pour formule $\begin{matrix} CH \\ \| \! | \\ CH \end{matrix}$. Il est donc moins saturé que l'éthylène, et peut en être dérivé par le procédé qui permet d'obtenir l'éthylène au moyen de l'éthane. On traite l'éthylène bromé par la potasse alcoolique (Reboul)

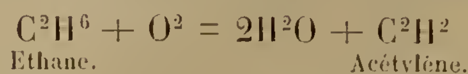


$$\underset{\text{Ethylène bromé.}}{C^2H^3Br} + KOH = KBr + H^2O + \underset{\text{Acétylène.}}{C^2H^2}$$

L'acétylène prend naissance dans une foule de réactions.

M. Berthelot l'a obtenu par union directe des éléments, en faisant passer de l'hydrogène pur dans un œuf électrique où l'on produit l'arc voltaïque entre deux électrodes de charbon. Il se produit dans un grand nombre de décompositions électrolytiques

ou pyrogénées, mais on le prépare habituellement par la combustion incomplète de l'éthane ou de l'éthylène



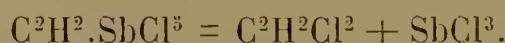
$$C^2H^6 + O^2 = 2H^2O + C^2H^2$$

Ethane. Acétylène.

L'appareil que l'on emploie habituellement se compose d'un fort bec Bunsen que l'on allume en bas de façon à obtenir une combustion incomplète. Les gaz qui en proviennent sont refroidis dans un réfrigérant, puis dirigés dans des flacons pleins de chlorure cuivreux ammoniacal avec lequel l'acétylène se combine en donnant un précipité rouge que l'on recueille à l'abri de l'air, que l'on lave à l'eau bouillie et qui, décomposé par l'acide chlorhydrique, fournit l'acétylène pur (Jungfleisch).

L'acétylène est un gaz incolore, d'odeur assez désagréable. Il est assez soluble dans l'eau et brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse.

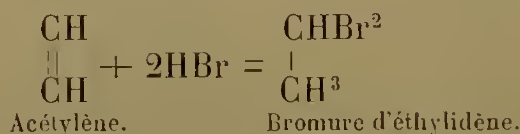
L'acétylène détone quand on le mélange avec du chlore, même à la lumière diffuse. On peut obtenir les produits d'addition $C^2H^2Cl^2$ et $C^2H^2Cl^4$, en faisant passer un courant d'acétylène sur du perchlorure de phosphore ou d'antimoine. Avec ce dernier, il forme d'abord une combinaison $C^2H^2SbCl^5$ qui se dédouble sous l'action de la chaleur



$$C^2H^2.SbCl^5 = C^2H^2Cl^2 + SbCl^3.$$

Le brome et l'iode s'unissent avec l'acétylène en donnant les composés $C^2H^2Br^2$ et $C^2H^2I^2$, ainsi que l'éthane tétrabromé $C^2H^2Br^4$.

Il se combine aussi, mais plus lentement, avec les acides bromhydrique et iodhydrique en donnant les bromure et iodure d'éthylidène.



$$\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + 2HBr = \begin{matrix} CHBr^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

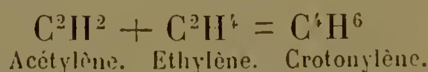
Acétylène. Bromure d'éthylidène.

L'hydrogène naissant transforme facilement l'acétylène (ou sa combinaison cuivreuse) en éthylène



$$C^2H^2 + H^2 = C^2H^4$$

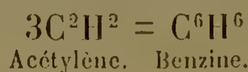
Il s'unit de même avec les hydrocarbures non saturés (Berthelot)



$$C^2H^2 + C^2H^4 = C^4H^6$$

Acétylène. Ethylène. Crotonylène.

Lorsqu'on le chauffe, il se transforme en benzine



$$3C^2H^2 = C^6H^6$$

Acétylène. Benzine.

On voit, par ces diverses réactions, quelle importance l'acétylène offre dans les synthèses chimiques.

L'acétylène est absorbé facilement par une solution ammoniacale de chlorure cuivreux, avec formation d'un beau précipité rouge *d'acétylure cuivreux*



$$C^2H^2.Cu^2O^2$$

corps fortement détonant, très oxydable à l'air, et qui régénère l'acétylène quand on le traite par l'acide chlorhydrique. L'oxyde d'argent en dissolution dans l'ammoniaque, fournit de même l'*acétylure d'argent* $C^2H^2Ag^2O$.

GAZ D'ÉCLAIRAGE

321. — Nous plaçons ici l'étude du gaz d'éclairage, formé principalement d'hydrogène et d'un mélange d'hydrogènes carbonés dans lequel dominent le méthane, l'éthane, l'éthylène et l'acétylène.

C'est à Philippe Lebon, ingénieur des ponts et chaussées français, que revient l'honneur d'avoir utilisé pour l'éclairage les gaz produits par la combustion pyrogénée de la houille et du bois. Ses premières expériences datent de 1785. Cette découverte fut bientôt reprise par les Anglais qui la perfectionnèrent rapidement, et en 1810 s'ouvrit à Londres la première usine publique de gaz d'éclairage. L'usage s'en est répandu aujourd'hui dans les plus petites villes, tant à cause de la commodité de l'éclairage et du chauffage par le gaz, que de l'économie que l'on trouve à utiliser ainsi la houille. Notons enfin que cette fabrication fournit à la chimie et à l'industrie des sous-produits dont on ne saurait se passer aujourd'hui.

322. — Les matières premières employées pour la fabrication du gaz sont différentes espèces de houille, et quelquefois le bois. Cependant ce dernier corps fournit un gaz peu éclairant, d'odeur désagréable, et riche en oxyde de carbone, de façon que l'on aime mieux l'employer au chauffage des appareils de distillation, que l'utiliser comme gaz d'éclairage. C'est donc à peu près toujours à la houille que l'on a recours comme matière première; mais ici encore, il importe de faire un choix. Les houilles maigres fournissent peu de gaz, et d'un pouvoir éclairant faible; les houilles grasses donnent une grande quantité de goudron qui encrasse les appareils; aussi a-t-on recours aux houilles demi-

grasses. Il existe cependant une houille grasse, le *cannel-coal*, qui est employée pour augmenter, quand il est nécessaire, le pouvoir éclairant du gaz, et un schiste bitumineux, le *boghead*, qui fournit le gaz portatif. Enfin, la houille doit être choisie exempte de pyrite, qui donne à la distillation des composés sulfurés dont on a la plus grande peine à se débarrasser.

323. — La distillation a lieu dans de grandes cornues cylindriques en fonte ou terre (1), dont l'extrémité antérieure porte

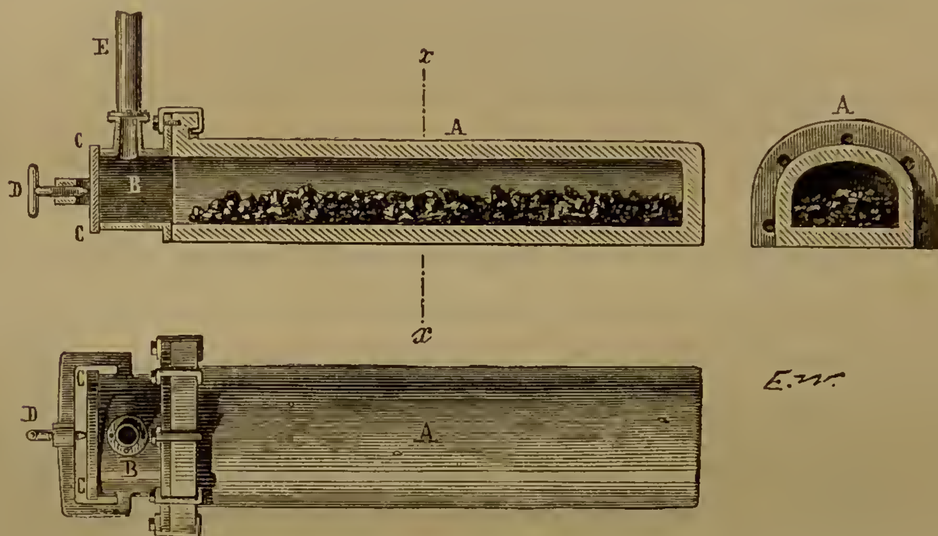


Fig. 32.

un tube de dégagement (fig. 32). Ces cornues sont généralement disposées au nombre de cinq ou de sept dans un même fourneau que l'on chauffe à la température du rouge cerise (fig. 33).

Les tubes de dégagement de ces cornues viennent se réunir dans un cylindre connu sous le nom de barillet, puis dans un système de tubes condensateurs dit *jeu d'orgue*. Par le refroidissement, les goudrons et une bonne partie de l'ammoniaque contenus dans le gaz se déposent; c'est donc une première purification qu'il subit. Cette opération est délicate à conduire, car, si elle a l'avantage de simplifier l'épuration chimique, elle a l'inconvénient de diminuer le pouvoir éclairant du gaz, si on la pousse trop loin.

A la sortie du *jeu d'orgues*, le gaz contient encore du goudron en gouttelettes très fines. On l'en débarrasse mécaniquement en le faisant passer avec une certaine vitesse à travers des plaques de tôle percées de minces orifices qui ne se correspondent pas. Les

(1) On ne peut employer de cornues en terre qu'à condition de diminuer la *pression* au moyen d'*extracteurs*, sortes de pompes aspirantes et foulantes que l'on place entre le jeu d'orgues et l'épurateur Pelouze et Audoin.

particules goudronneuses, projetées contre les parties solides de ces plaques s'y fixent et sont ainsi éliminées (Pelouze et Audoin).

Le gaz, débarrassé de goudrons, contient encore de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque dont il importe de le priver, à cause de l'odeur infecte de ce gaz, et du produit que l'on peut retirer de la vente de ses sels ammoniacaux.



Fig. 33.

Les épurateurs Mallet se composent de trois caisses en fonte contenant un mélange de chlorure de manganèse ou de sulfates de fer avec de la sciure de bois blanc à travers lesquelles circule lentement le gaz à purifier. Le sulfhydrate d'ammoniaque donne par double réaction du sulfure du manganèse ou de fer et un sel ammoniacal. L'épuration par ce procédé est très convenable (fig. 34).

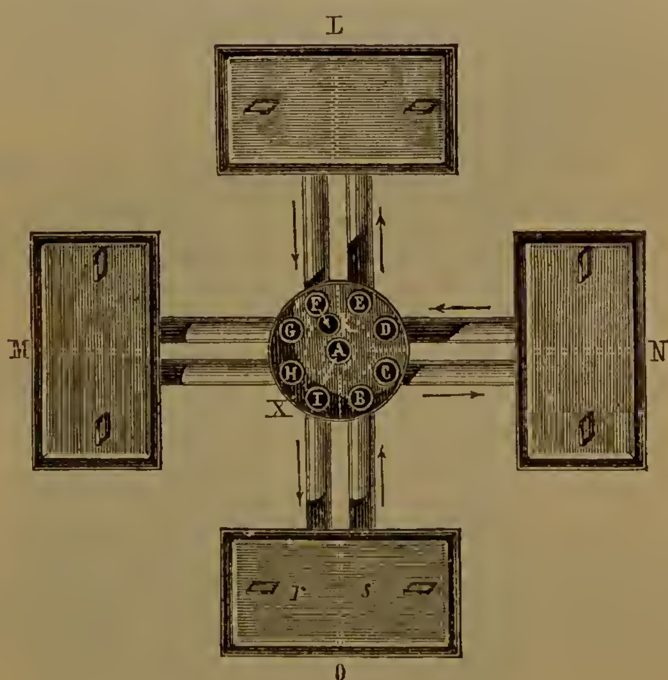


Fig. 34.

Le procédé Lamming est fondé sur un principe analogue. Le gaz arrive dans un premier épurateur contenant une solution concentrée de chlorure de calcium (fig. 35). Il s'y débarrasse de tout son carbonate d'ammoniaque qui se transforme en chlorhydrate d'ammoniaque. De là il passe dans un second qui contient de l'oxyde ferrique et de la chaux. Le sulfhydrate d'ammoniaque et l'acide sulfhydrique sont retenus et trans-

formés en sulfure de fer. Pour régénérer le mélange, il suffit de l'exposer au contact de l'air. Le sulfure de fer s'oxyde, se transforme en sulfate, que la chaux transforme de nouveau en oxyde.

Après sa purification, le gaz se rend dans de vastes gazomètres où on l'emmagasine, et d'où il se répand dans les conduits de distribution.

Le rendement en gaz dépend de la nature de la houille employée, et surtout de la façon dont est conduite la distillation. On compte en général, dans une usine, que 1000 kilogrammes de charbon doivent fournir 250 mètres cubes de gaz, 50 kilogrammes de goudron et 16 hectolitres de coke. Ces goudrons sont la matière première de la benzine et de ses dérivés, du phénol, de la naphtaline, de l'anthracène, etc. Aussi la fabrication du gaz sert-elle à alimenter une bonne partie de notre industrie chimique.

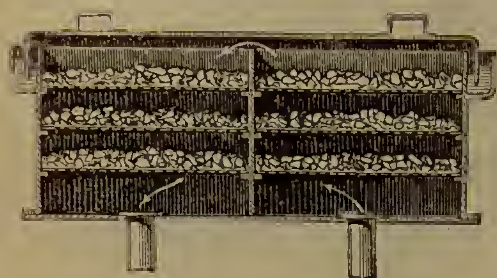


Fig. 35.

La figure 36 montre la disposition d'ensemble d'une usine à gaz.

324. — D'après ce que nous venons de dire, la composition du gaz d'éclairage est essentiellement variable. Nous donnons ici deux analyses de gaz de la ville de Paris et de celle de Manchester.

	Paris.	Manchester.
Gaz des marais..........	34.9	72
Hydrogène.............	45.6	»
Ethylène et butylène....	6.4	8
Azote.................	»	3
Oxyde de carbone.......	6.6	13
Acide carbonique.......	3.6	4
	99.1	100

Le pouvoir éclairant du gaz tient surtout à la présence des hydrocarbures non saturés ou de ceux de la série de la benzine, l'hydrogène et le méthane ayant une flamme très pâle.

ALCOOL

325. — L'alcool C^2H^5,HO se rattache à l'éthane, comme l'alcool méthylique au méthane.

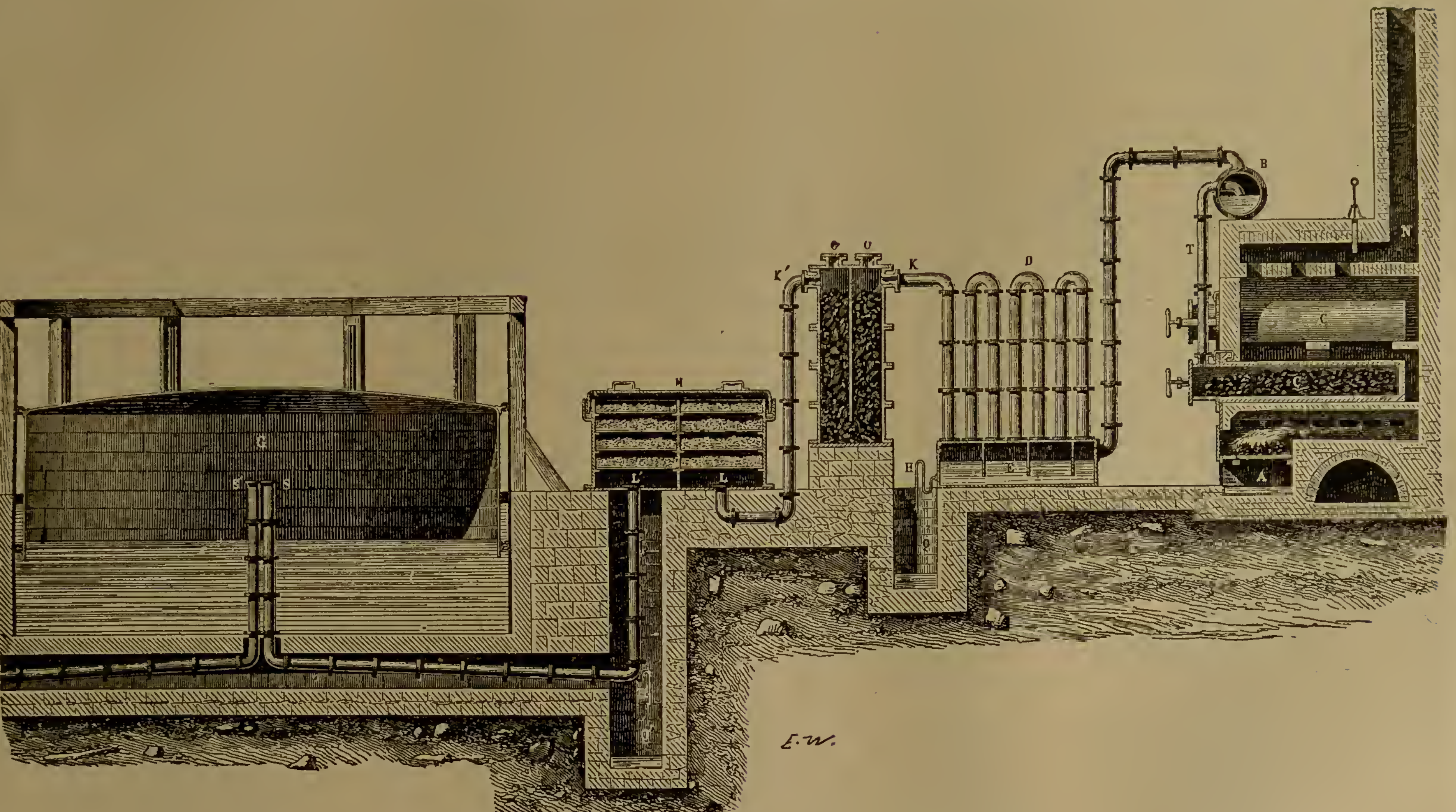
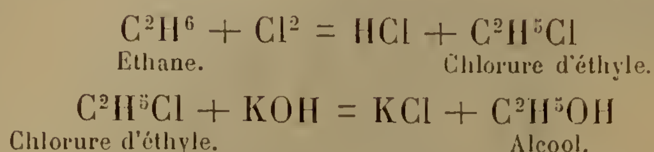


Fig. 36. — Disposition d'ensemble d'une usine à gaz.

Ainsi on peut le dériver de l'éthane en traitant celui-ci par le chlore, et saponifiant le chlorure d'éthyle formé



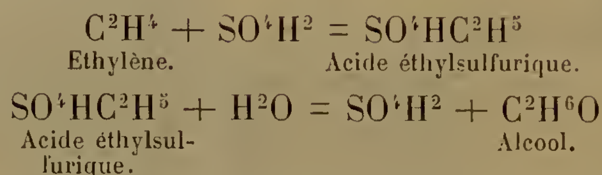
$$C^2H^6 + Cl^2 = HCl + C^2H^5Cl$$

Ethane. Chlorure d'éthyle.

$$C^2H^5Cl + KOH = KCl + C^2H^5OH$$

Chlorure d'éthyle. Alcool.

L'éthylène est absorbé par l'acide sulfurique et l'acide éthylsulfurique ainsi formé donne de l'alcool lorsqu'on le distille avec de l'eau (Berthelot)



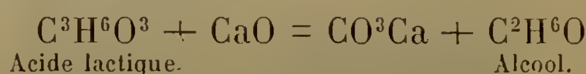
$$C^2H^4 + SO^4H^2 = SO^4HC^2H^5$$

Ethylène. Acide éthylsulfurique.

$$SO^4HC^2H^5 + H^2O = SO^4H^2 + C^2H^6O$$

Acide éthylsulfurique. Alcool.

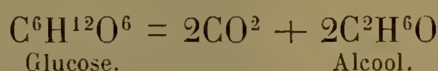
L'alcool se forme encore quand on distille l'acide lactique avec un excès de chaux (M. Hanriot)



$$C^3H^6O^3 + CaO = CO^3Ca + C^2H^6O$$

Acide lactique. Alcool.

On retire habituellement l'alcool de la fermentation que le glucose peut éprouver sous l'influence de la levure de bière. C'est un dédoublement en acide carbonique et alcool.



$$C^6H^{12}O^6 = 2CO^2 + 2C^2H^6O$$

Glucose. Alcool.

L'usage des boissons fermentées se perd dans la nuit des temps. La Bible en attribue l'invention à Noé, les légendes indiennes à Bacchus; mais l'art d'en retirer l'alcool est relativement récent. Ce serait Arnaud de Villeneuve qui le premier aurait, vers 1300, extrait l'alcool du vin.



Fig. 37. — Levûre de bière.

326. — La fermentation alcoolique se fait sous l'influence de levures, champignons unicellulaires appartenant au genre des *saccharomyces*. Mais la fermentation alcoolique peut se manifester au contact d'une cellule quelconque vivant à l'abri de l'air. Ainsi Lechartier et Vilain ont montré que le sucre contenu dans les cellules d'un fruit peut se transformer en alcool si l'on abandonne ce fruit dans une atmosphère

de gaz carbonique qui empêche l'alcool de s'oxyder au moment même de sa production.

La substance fermentescible est le glucose; mais certaines substances telles que le sucre de canne et le sucre de lait semblent susceptibles de fermenter; en réalité la levure sécrète d'abord un ferment soluble, nommé *inversif* parce qu'il peut intervertir le sucre, c'est-à-dire le transformer en un mélange de glucoses. De même, dans la fabrication de la bière, lorsque l'on soumet à la fermentation le mélange d'eau et d'orge germée, l'amidon contenu dans l'orge est primitivement converti en glucose par la diastase. Nous devons donc admettre que les glucoses seuls sont directement fermentescibles.

327. — A côté de l'acide carbonique et de l'alcool, on trouve comme produits accessoires de la fermentation alcoolique une certaine quantité de glycérine (3,5 p. 100) et d'acide succinique (0,7 p. 100). La présence de ces substances est constante et leur proportion est sensiblement invariable; il faut donc leur faire une place dans l'équation de décomposition du glucose, ce sont des termes constants de la fermentation alcoolique.

On ne peut soumettre à la fermentation une liqueur trop riche en glucose. Dès que la concentration est de 40 p. 100 la fermentation devient impossible; de même l'alcool formé la ralentit bientôt, et l'on ne peut guère obtenir directement de liqueur renfermant plus de 20 p. 100 d'alcool. Il est donc nécessaire de soumettre le liquide à la distillation pour obtenir de l'alcool concentré.

328. — Dans l'industrie, on retire l'alcool des produits de fermentation des mélasses de betterave, du jus de betterave, ou des pommes de terre saccharifiées; les alcools de qualité supérieure sont retirés de l'orge et principalement du riz. Ces substances sont broyées, puis chauffées à 50° avec du malt (infusion d'orge germée) qui convertit l'amidon en glucose. On laisse alors refroidir le liquide à 22° et on ajoute de la levure de bière ou du liquide provenant d'une opération précédente. La fermentation s'établit et le glucose se convertit en alcool que l'on peut isoler par distillation.

Nous avons indiqué § 14 le principe de la distillation fractionnée, qui fut découverte à propos de l'alcool par Édouard Adam de Rouen; nous nous contenterons d'indiquer le dispositif d'Adam (perfectionné par Derosne et Cail) et celui de Savalle employés partout aujourd'hui.

L'appareil d'Adam se compose essentiellement :

α. De deux chaudières A et A′ placées à des hauteurs diffé-

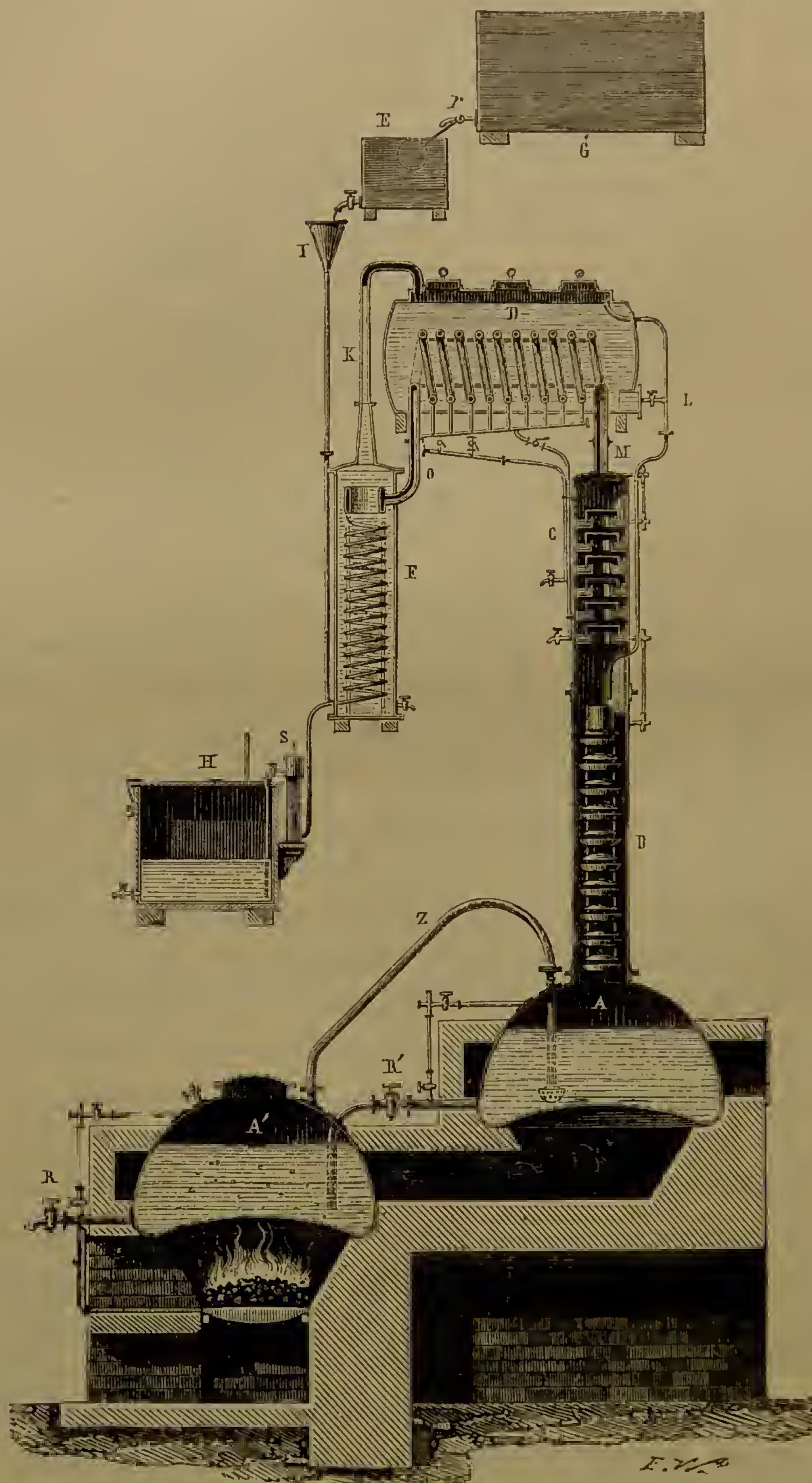


Fig. 38.

rentes sur un fourneau ordinaire. Ces chaudières communiquent entre elles par un tuyau supérieur Z destiné à porter les vapeurs

de la chaudière inférieure dans la chaudière supérieure, puis inférieurement par un autre robinet R′ destiné à laisser écouler les vinasses de la chaudière supérieure dans la chaudière inférieure. Ces chaudières sont munies d'indicateurs en verre pour faire connaître le niveau du liquide dans ces vases.

β. D'une colonne en cuivre placée sur la chaudière supérieure. Cette colonne, dans la première moitié de sa hauteur B, est garnie de plateaux *jj*, placés les uns sur les autres et destinés à recevoir chacun une couche de liquide.

Cette première partie de la colonne porte le nom de *colonne à distiller;* dans la seconde partie, qui prend celui de *colonne à rectifier*, il n'y a pas de plateaux.

γ. D'un condensateur D formé d'un serpentin placé dans un réfrigérant que l'on maintient plein du liquide à distiller qui commence à s'y échauffer. Le serpentin est muni à sa partie inférieure de tubes d'écoulement qui fournissent des mélanges d'eau et d'alcool de concentration variable.

δ. D'un réfrigérant F, garni intérieurement d'un serpentin qui conduit le liquide alcoolique distillé dans une éprouvette d'essai S et de là dans un récipient H.

Le réfrigérant porte à sa partie inférieure un tube par lequel on fait arriver le liquide à distiller qui remonte d'abord dans le condenseur et pénètre dans la colonne par les plateaux supérieurs, suivant ainsi le chemin inverse des vapeurs alcooliques. Ce liquide s'est donc dépouillé sur les plateaux de la majeure partie de son alcool qu'il a entièrement perdu quand il arrive dans la chaudière A′. On peut alors le soutirer. L'opération est donc continue, et on n'interrompt la distillation que pour nettoyer l'appareil.

329. — Les détails dans lesquels nous venons d'entrer pour l'appareil Adam nous permettront de donner simplement la figure et la légende de l'appareil Savalle, fondé sur le même principe, mais plus simple et donnant des rendements plus élevés comme titre d'alcool :

A, colonne distillatoire rectangulaire, en fonte de fer ;

B, brise-mousses retournant à la colonne les mousses et les matières entraînées ;

C, chauffe-vin tubulaire ;

D, réfrigérant tubulaire à compartiments intérieurs ;

E, éprouvette graduée ;

F, régulateur de chauffage de l'appareil ;

Fig. 39.

G, serpentin fournissant un essai continu de l'épuisement des vinasses ;

H, second brise-mousses où passent les vapeurs sortant du

chauffe-vin après épuisement complet de la colonne. Les mousses retournent à la colonne par le tuyau S, et les vapeurs d'alcool se rendent au réfrigérant par le tube T.

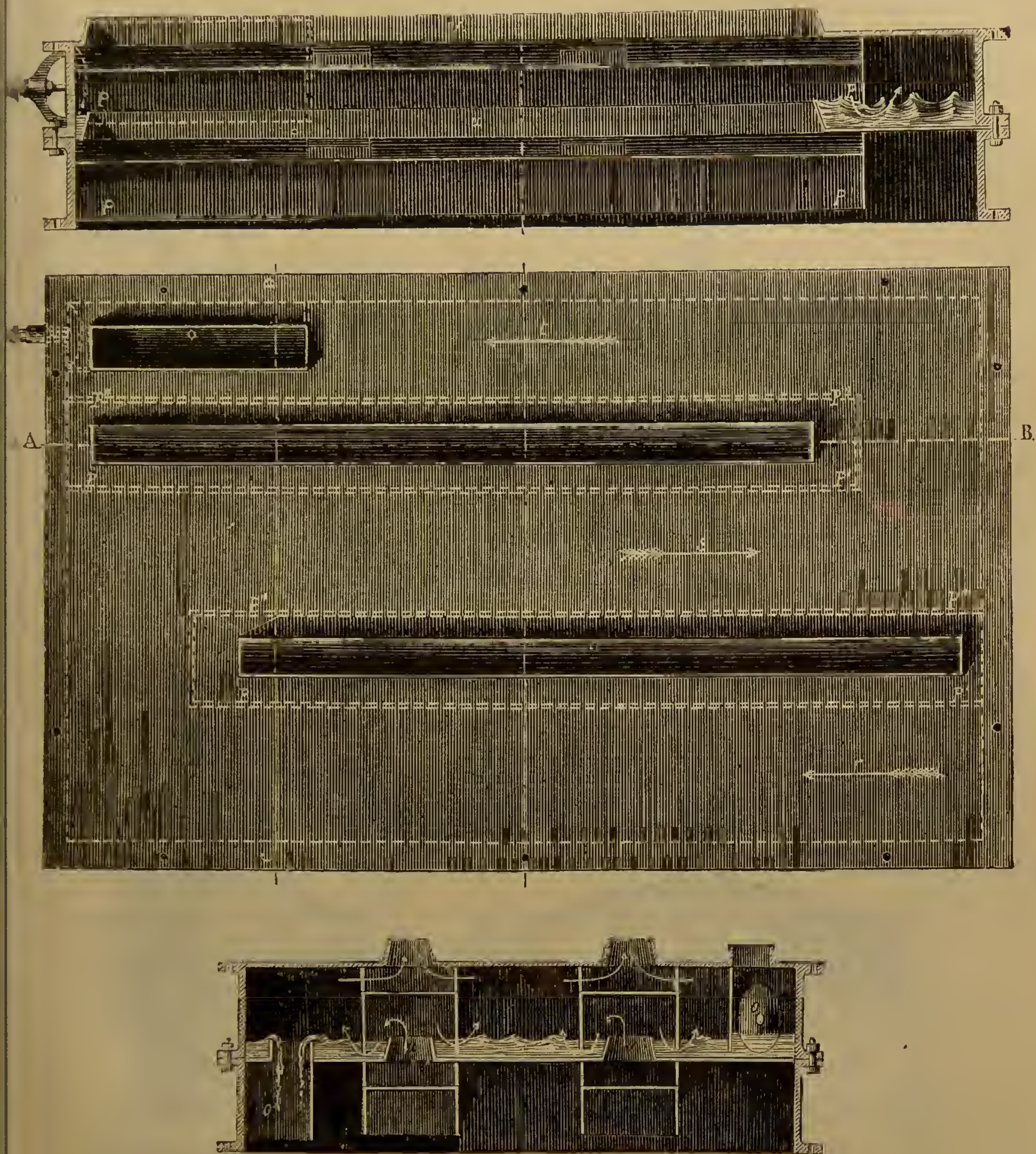


Fig. 40.

Ces colonnes sont munies d'un nouveau système de plateaux dont nous donnons ici les figures (fig. 40).

Les plateaux percés de trous s'engorgeaient fréquemment; ils sont remplacés par de grands orifices *o* dits *trop-pleins;* de plus,

les surfaces de barbottage p, p′, p″ y sont très grandes ; enfin la quantité de liquide qui reste sur chaque plateau est relativement petite.

Le régulateur de chauffage F est aussi spécial à cet appareil. Nous en reproduisons ici la coupe à une plus grande échelle.

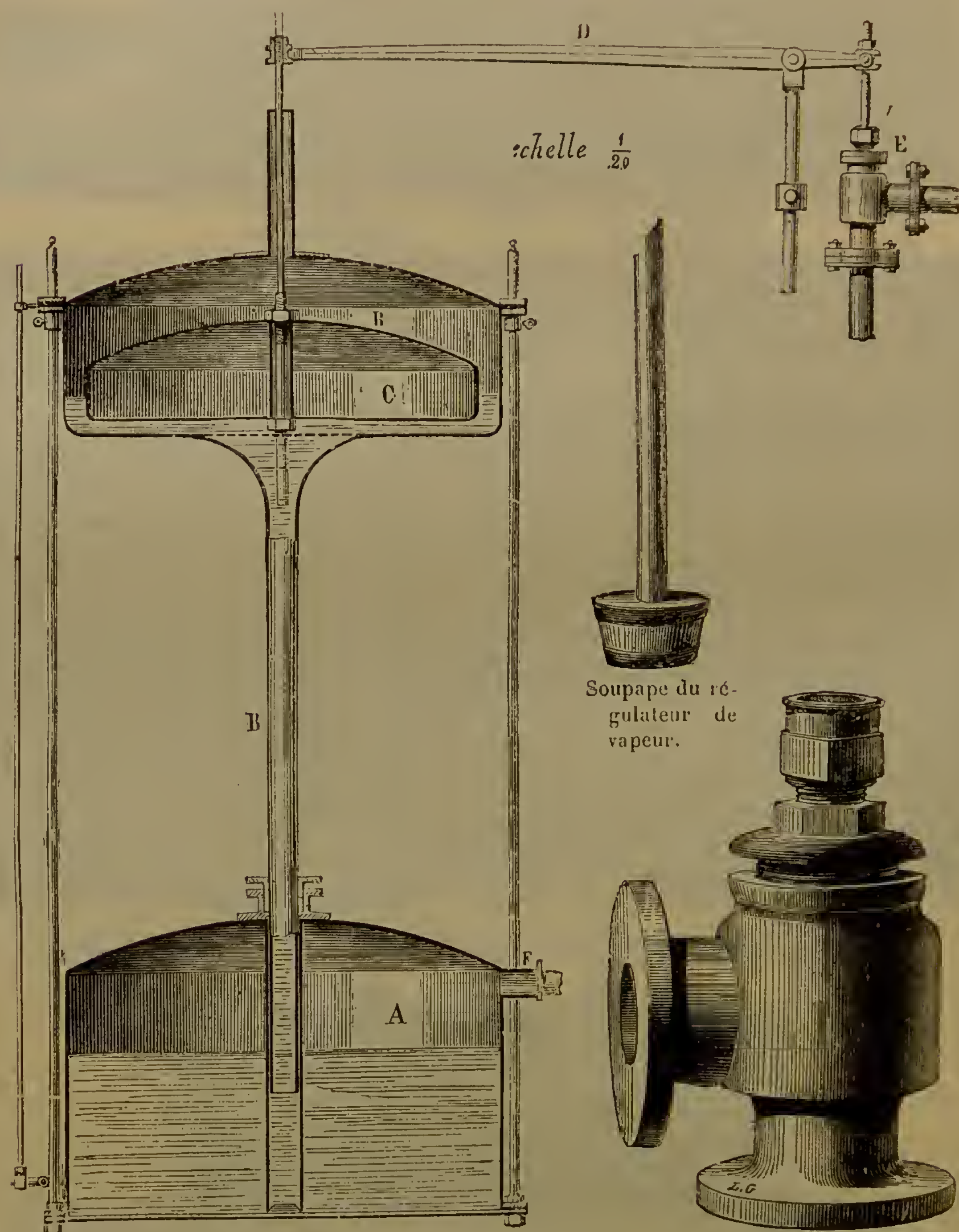


Fig. 41. — Régulateur.

Il a pour organe principal un flotteur C qui a pour fonction d'ouvrir ou de fermer un robinet de vapeur branché sur la conduite de chauffe principale. Ce flotteur est soulevé lorsque la pression de la vapeur dans la colonne (transmise par la tubulure F)

augmente. A ce moment la vapeur est interceptée par la fermeture du robinet E, et la distillation se modère.

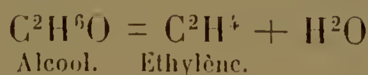
330. — L'alcool obtenu au moyen de ces appareils perfectionnés renferme encore une certaine proportion d'eau (4 à 5 p. 100) et une petite quantité d'alcools supérieurs (propylique, butylique, amylique). Pour achever de le purifier, on le déshydrate en l'abandonnant plusieurs jours sur de la chaux vive et le distillant ensuite sur cette chaux. Il ne renferme plus guère alors que 1 p. 100 d'eau que l'on peut lui enlever au moyen du carbonate de potassium parfaitement sec. Il est plus difficile de lui enlever toute trace d'alcools supérieurs. On y arrive cependant par des fractionnements répétés.

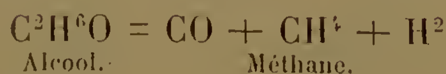
331. — L'alcool parfaitement pur est un liquide incolore, mobile, d'odeur agréable. Il produit sur la peau et les muqueuses une sensation de chaleur. Il bout à la température de 78°,4 à la pression normale. Sa densité est de 0,8095 à 0°.

L'alcool est soluble dans l'eau en toutes proportions. Quand on effectue ce mélange, on voit se dégager des bulles gazeuses, provenant de l'air dissous dans l'eau. Il y a, en effet, élévation de température, et en même temps contraction du mélange. Le maximum de contraction est réalisé par un mélange de 52,3 volumes d'alcool avec $47^{vol},7$ d'eau à 15°. Soit sensiblement $C^2H^6O+3H^2O$. Après refroidissement le mélange n'occupe que $96^{vol},35$, ce qui fait une contraction de $3,^{vol}65$.

L'alcool est hygrométrique ; il attire l'humidité de l'air, s'empare de l'eau de cristallisation de certains sels, et peut même remplacer cette eau de cristallisation. Il dissout un grand nombre de corps, l'iode, le brome, un peu de phosphore et de soufre, la potasse, la baryte, les acides minéraux et organiques, les alcaloïdes, un grand nombre de sels et de composés organiques. Aussi est-il fréquemment employé comme dissolvant.

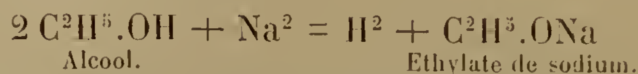
332. — L'alcool résiste bien à l'action de la chaleur. Cependant quand on le fait passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se décompose en donnant de l'oxyde de carbone, de l'éthylène, du gaz des marais et de l'hydrogène





Il se produit en outre en petite quantité des corps plus complexes, tels que la benzine, la naphtaline, le phénol, etc.

Les métaux alcalins décomposent l'alcool et se substituent à l'hydrogène de son oxhydrile

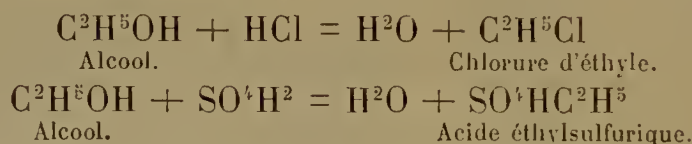


$$2\,C^2H^5.OH + Na^2 = H^2 + C^2H^5.ONa$$

Alcool. Ethylate de sodium.

Les corps ainsi formés, les *éthylates*, cristallisent avec plusieurs molécules d'alcool de cristallisation. On peut les envisager comme de la potasse dont un atome d'hydrogène est remplacé par un groupe éthyle.

Les acides donnent avec l'alcool les éthers éthyliques :



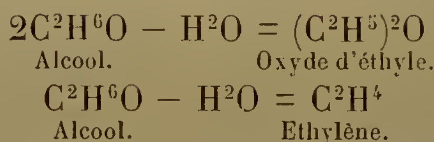
$$C^2H^5OH + HCl = H^2O + C^2H^5Cl$$

Alcool. Chlorure d'éthyle.

$$C^2H^5OH + SO^4H^2 = H^2O + SO^4HC^2H^5$$

Alcool. Acide éthylsulfurique.

Les déshydratants le transforment d'abord en oxyde d'éthyle, ou éther ordinaire, puis en éthylène.



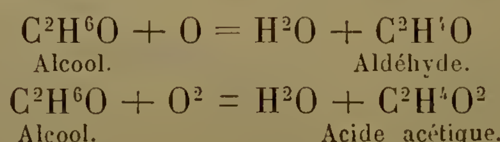
$$2C^2H^6O - H^2O = (C^2H^5)^2O$$

Alcool. Oxyde d'éthyle.

$$C^2H^6O - H^2O = C^2H^4$$

Alcool. Ethylène.

333. — Les oxydants donnent avec l'alcool des produits nombreux et très intéressants. L'oxygène libre brûle complètement l'alcool au contact d'un corps incandescent et le transforme en eau et acide carbonique. En présence du noir de platine ou d'une spirale de platine portée au rouge, l'oxydation est moins vive ; il se produit seulement de l'aldéhyde et de l'acide acétique.



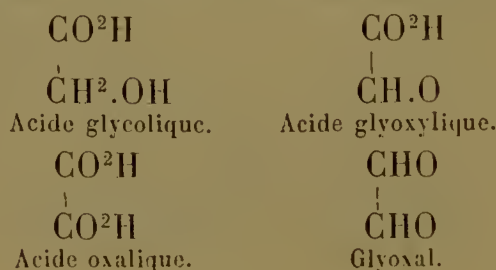
$$C^2H^6O + O = H^2O + C^2H^4O$$

Alcool. Aldéhyde.

$$C^2H^6O + O^2 = H^2O + C^2H^4O^2$$

Alcool. Acide acétique.

L'acide chromique, le peroxyde de manganèse, donnent une réaction analogue. L'action de l'acide nitrique fumant et refroidi est plus complexe. Le groupe CH^3 de l'alcool est également attaqué et on obtient les acides glycolique, glyoxylique, oxalique, ainsi que du glyoxal, en même temps qu'il se produit de l'acide nitreux.



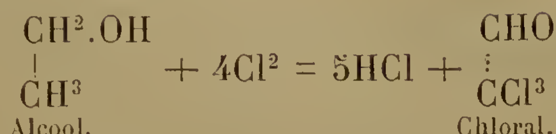
CO^2H | $CH^2.OH$ — Acide glycolique.

CO^2H | $CH.O$ — Acide glyoxylique.

CO^2H | CO^2H — Acide oxalique.

CHO | CHO — Glyoxal.

Le chlore réagit vivement sur l'alcool, le transforme d'abord en aldéhyde, puis en chloral.



Le chlorure de chaux donne une réaction analogue, mais grâce à son alcalinité, le chloral est décomposé et il se produit du chloroforme.

334. — L'alcool étant continuellement employé dans l'industrie, il importe de pouvoir le rechercher et le doser.

Pour caractériser de petites quantités d'alcool, on a proposé de le transformer en iodoforme, et voici comment il convient d'opérer. On porte à l'ébullition une solution un peu concentrée de carbonate de potassium, et on verse une solution d'iode dans le liquide où l'on veut rechercher l'alcool. L'odeur si caractéristique de l'iodoforme apparaît immédiatement, et, par refroidissement, il se dépose de petites paillettes hexagonales d'iodoforme. Cette réaction ne permet pas d'affirmer la présence de l'alcool, car un grand nombre de substances, telles que l'acétone, le sucre, les gommes, la donnent également. Au contraire, lorsque l'on ne peut la produire, on peut affirmer l'absence d'alcool.

Lorsque l'on a une certaine quantité de liquide à sa disposition, le point d'ébullition de l'alcool et sa facile transformation en iodure d'éthyle sont encore les meilleurs caractères.

Plusieurs procédés ont été proposés pour doser l'alcool dans des mélanges d'alcool et d'eau, mais tous supposent que le liquide à analyser ne contient pas d'autre corps volatil.

Le procédé des *aréomètres* est fondé sur les différences de densité que présentent les mélanges d'alcool et d'eau en différentes proportions. Le liquide alcoolique est d'abord distillé tant qu'il passe de l'alcool, ramené par addition d'eau à occuper exactement le volume primitif, puis on y plonge un aréomètre connu sous le nom d'*alcoolomètre* dont la tige est graduée de façon à indiquer immédiatement la richesse du liquide en alcool. Cet appareil ayant été gradué pour la température de 15°, il importe, si l'on opère à une température différente, de lui faire subir une correction ; le degré vrai est indiqué par la formule

$$x = n \mp 0,4\, t$$

n étant le nombre lu sur l'alcoolomètre, t la température comptée à partir de 15°.

Nous donnons ici le tableau des densités de mélanges d'alcool et d'eau, ce qui permet de convertir en degrés alcoolométriques les indications d'un aréomètre quelconque.

ALCOOL p. 100 en volume	DENSITÉ à 15°.	ALCOOL p. 100 en volume	DENSITÉ à 15°.	ALCOOL p. 100 en volume	DENSITÉ à 15°.	ALCOOL p. 100 en volume	DENSITÉ à 15°.
0	1	26	0,9700	51	0,9329	76	0,8753
1	0,9985	27	0,9690	51	0,9509	77	0,8726
2	0,997	28	0,9679	53	0,9289	78	0.8700
3	0,9956	29	0,9668	54	0,9269	79	0,8672
4	0,9942	30	0,9657	55	0,9248	80	0,8645
5	0,9929	31	0,9645	56	0,9227	81	0,8617
6	0,9916	32	0,9645	57	0,9206	82	0,8589
7	0,9903	33	0,9633	58	0,9185	83	0,8560
8	0,9891	34	0,9621	59	0,9163	84	0,8531
9	0,9878	35	0,9608	60	0,9141	85	0,8502
10	0,9876	36	0,9594	61	0,9119	86	0.8472
11	0,9855	37	0,9581	62	0,9096	87	0.8442
12	0,9844	38	0,9567	63	0,9073	88	0.8411
13	0,9833	39	0,9553	64	0,9050	89	0.8379
14	0,9822	40	0,9538	65	0,9027	90	0,8346
15	0,9812	41	0,9507	66	0,9004	91	0,8312
16	0,9802	42	0,9491	67	0,8980	92	0.8278
17	0,9792	43	0,9474	68	0,8956	93	0,8242
18	0,9782	44	0,9457	69	0,8932	94	0,8206
19	0,9773	45	0,940	70	0,8907	95	0,8168
20	0,9763	46	0,9422	71	0,8882	96	0,8128
21	0,9753	47	0,9404	72	0,8887	97	0,8086
22	0,9742	48	0,9386	73	0,8831	98	0,8042
23	0,9732	49	0,9367	74	0,8805	99	0,8006
24	0,9721	50	0,9348	75	0,8779	100	0,7947
25	0,9711						

La figure 42 représente l'un des dispositifs les plus fréquemment employés pour ce dosage, qui est connu sous le nom d'appareil Salleron.

On peut encore utiliser, pour doser l'alcool dans les liquides fermentés, la différence de points d'ébullition que présentent les divers mélanges d'alcool et d'eau. Le liquide est mis à bouillir, et on plonge dans la vapeur un thermomètre très sensible, gradué de façon à indiquer directement la teneur du liquide en alcool. Pour ne pas avoir à tenir compte de l'influence de la pression, on fait d'abord bouillir de l'eau pure et on amène le zéro de l'échelle qui est mobile, en face de l'extrémité de la colonne mercurielle. Cet appareil, plus répandu en Allemagne qu'en France,

donne des indications plus rapides, mais moins précises que l'alcoolomètre de Gay-Lussac.

335. — L'alcool est un produit industriel des plus importants. Il est utilisé pour une foule d'usages et le serait encore bien plus

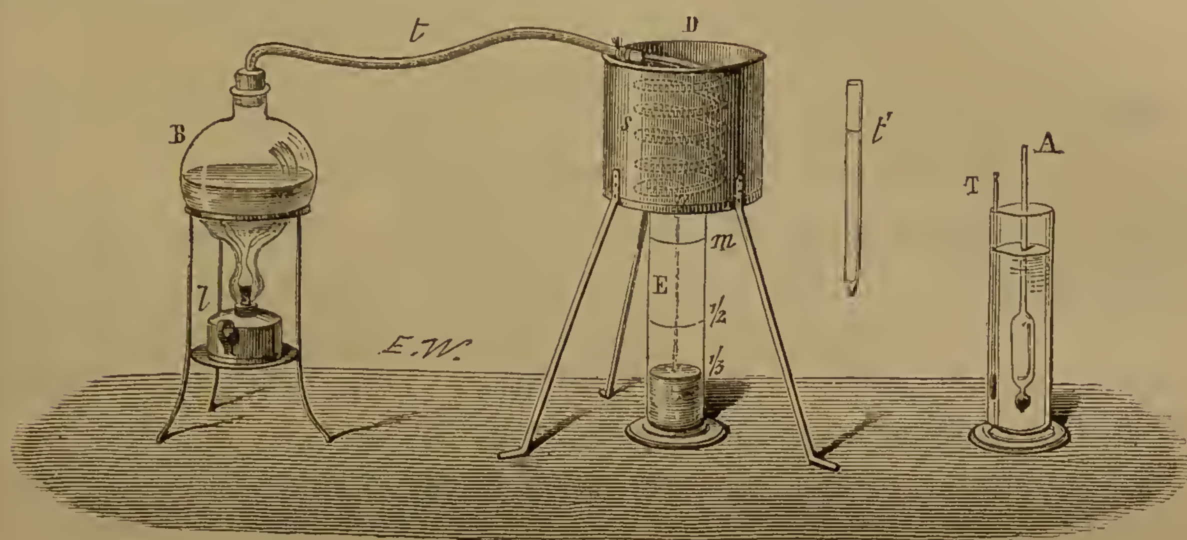


Fig. 42. — Appareil Salleron.

sans les droits élevés dont il est frappé (1). Il sert d'abord à la préparation des différents éthers, à celle du chloroforme, des fulminates, etc. Mais c'est surtout comme dissolvant qu'il est utilisé. L'extraction des alcaloïdes, des parfums, la préparation des matières colorantes, la fabrication des vernis, en utilisent de grandes quantités.

Le principal usage de l'alcool est sans contredit sa consommation à l'état de boisson. Les eaux-de-vie, les vins, les bières, les cidres en renferment des quantités variables ainsi que le montre ce tableau :

Absinthe de Pontarlier	88.5
Eau-de-vie d'Armagnac	53.4
Eau-de-vie de Cognac	46.2
Vin de Lissa	23.47
— Madère	20.48
— Sauterne	15
— Champagne	11.60
— Bordeaux rouge	10 / 8
— Mâcon	7.66

(1) On peut obtenir un dégrèvement de droits sur l'alcool destiné aux usages industriels, moyennant la dénaturation de l'alcool, qui consiste à lui mélanger l'alcool méthylique du commerce. Ce mélange a une odeur et une saveur qui répugnent à presque tous les palais, même les plus endurcis, et ne peut guère être séparé par distillation.

Bière Salvator	4.2
Bière de Mars	3.5
Petite bière	1.3
Poiré de la Seine-Inférieure	8.33
Cidre d'Auge	6.50
— d'Isigny	3.40

336. — L'alcool exerce en effet une action salutaire très marquée sur l'organisme; c'est un tonique qui diminue, à dose modérée, la fatigue physique et intellectuelle; c'est en outre un antidéperditeur; il diminue les combustions dans l'organisme et ralentit ainsi le travail de désassimilation, enfin c'est un véritable aliment qui est brûlé dans l'organisme et concourt ainsi à nous fournir la chaleur et la force nécessaires.

Si l'alcool se montre à nous comme un médicament puissant et un aliment précieux, c'est aussi un poison terrible lorsque l'on en fait abus. Comme tous les stimulants pris à dose trop forte. l'excitation fait bientôt place à une période de dépression avec abolition des facultés intellectuelles et motrices, qui constitue l'ivresse proprement dite. Mais l'habitude de l'ivresse engendre un état particulier que l'on désigne sous le nom d'alcoolisme, et qui entraîne la perversion habituelle des facultés intellectuelles et l'atrophie rapide du système musculaire.

Ce n'est pas à l'alcool éthylique seul que l'on doit imputer l'alcoolisme, c'est surtout à ses homologues supérieurs, qui coexistent avec lui dans les alcools mal épurés préparés par fermentation des grains et des mélasses de betterave, dont l'Allemagne nous inonde depuis quelques années. Aussi l'alcoolisme est-il rare dans les pays vignobles, où la consommation d'alcool est peut-être plus grande, mais où l'on ne fait guère usage que de vin, relativement inoffensif.

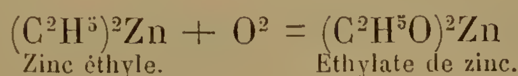
ÉTHYLATES

337. — Le sodium se dissout dans l'alcool absolu en dégageant de l'hydrogène. Par refroidissement de la solution. il se sépare des prismes incolores d'*éthylate de sodium*, renfermant $C^2H^5, ONa, 2C^2H^6O$. Ils perdent leurs deux molécules d'alcool dans le vide sec. L'eau le décompose et donne de la soude caustique.

L'oxyde de baryum se dissout facilement dans l'alcool absolu et

froid. La solution (1), portée à l'ébullition, laisse déposer un précipité d'*éthylate de baryum* $(C^2H^5O)^2Ba$ que l'on doit filtrer bouillant, car il se dissoudrait de nouveau par refroidissement. C'est une poudre amorphe, que l'eau décompose en baryte et alcool.

L'*éthylate de zinc* s'obtient sous forme d'une poudre blanche par l'oxydation ménagée d'une solution éthérée de zinc éthyle :



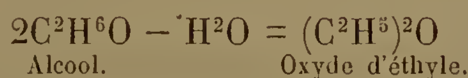
$$\underset{\text{Zinc éthyle.}}{(C^2H^5)^2Zn} + O^2 = \underset{\text{Éthylate de zinc.}}{(C^2H^5O)^2Zn}$$

Celui d'*aluminium*, que l'on obtient en faisant réagir l'aluminium sur une solution d'iode dans l'alcool absolu, est une masse cristalline, jaune, fusible à 115°, bouillant au-dessus de 360° en se décomposant.

OXYDE D'ÉTHYLE OU ÉTHER $(C^2H^5)^2O$

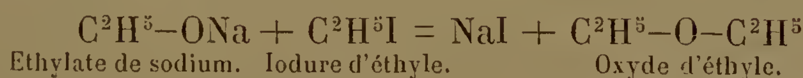
338. — L'éther a été découvert en 1540 par Valérius Cordus dans l'action de l'huile de vitriol sur l'alcool. Cette préparation fut tenue secrète jusque vers 1734, où Grosse et Duhamel indiquèrent son procédé de préparation.

L'éther prend naissance lorsque l'on fait agir des déshydratants sur l'alcool



$$\underset{\text{Alcool.}}{2C^2H^6O} - H^2O = \underset{\text{Oxyde d'éthyle.}}{(C^2H^5)^2O}$$

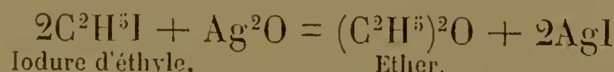
Il se forme encore par l'action du bromure ou de l'iodure d'éthyle sur l'éthylate de sodium (Williamson)



$$\underset{\text{Ethylate de sodium.}}{C^2H^5{-}ONa} + \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} = NaI + \underset{\text{Oxyde d'éthyle.}}{C^2H^5{-}O{-}C^2H^5}$$

On peut, dans cette réaction, remplacer l'éthylate de sodium par l'alcool, à condition d'élever la température à 200° (Reynoso)

L'iodure d'éthyle réagit sur l'oxyde d'argent en donnant de l'éther (Würtz)



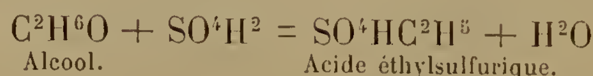
$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{2C^2H^5I} + Ag^2O = \underset{\text{Ether.}}{(C^2H^5)^2O} + 2AgI$$

Enfin il se produit par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, comme nous l'avons dit en commençant ; mais comme il

(1) Cette solution est fréquemment utilisée pour rechercher des traces d'eau dans un alcool. Si l'on y verse quelques gouttes d'alcoolate de baryum, il se produit un précipité blanc d'hydrate de baryum, insoluble dans l'alcool, pour peu que l'alcool essayé contienne une trace d'eau.

distille un mélange d'éther et d'eau, on ne peut admettre qu'il s'agit d'une simple déshydratation.

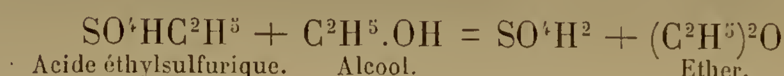
Williamson a donné la théorie de la transformation de l'alcool en éther, et nous allons la reproduire ici. L'alcool réagit sur l'acide sulfurique, en formant de l'acide éthylsulfurique et de l'eau qui distille



$$C^2H^6O + SO^4H^2 = SO^4HC^2H^5 + H^2O$$

Alcool. Acide éthylsulfurique.

et l'excès d'alcool décompose, à la température de 140°, l'acide éthylsulfurique en régénérant l'acide sulfurique et formant de l'éther :



$$SO^4HC^2H^5 + C^2H^5.OH = SO^4H^2 + (C^2H^5)^2O$$

Acide éthylsulfurique. Alcool. Ether.

On voit donc que l'acide sulfurique étant sans cesse régénéré pourra transformer en éther une nouvelle quantité d'alcool, et l'on peut ainsi préparer l'éther d'une façon continue.

On mélange dans une cornue tubulée 7 parties d'alcool avec 10 parties d'acide sulfurique. La cornue, chauffée au bain de sable, communique avec un bon réfrigérant et un récipient refroidi, le tout parfaitement luté de façon à éviter toute chance d'incendie. La tubulure de la cornue porte un thermomètre plongeant dans le liquide et un tube communiquant avec un réservoir plein d'alcool absolu. On chauffe alors le mélange vers 140° et on y fait couler lentement de l'alcool de façon à maintenir toujours le liquide à la même hauteur dans la cornue. Le produit distillé est abandonné pendant 24 heures avec de la potasse caustique, décanté, séché au chlorure de calcium, puis rectifié.

L'éther commercial renferme toujours une certaine quantité d'alcool et d'eau dont il est assez difficile de le débarrasser. Voici comment il convient d'opérer. L'éther à 56° (1) est introduit dans un grand flacon avec moitié de son volume d'eau et agité pendant longtemps. On décante la couche inférieure et on la remplace par un égal volume d'eau nouvelle. Après agitation, on recommence l'opération une troisième fois, avec seulement un quart de son volume d'eau. L'éther, ainsi privé d'alcool, est mis plusieurs jours en contact avec du chlorure de calcium sec, puis distillé. Pour l'avoir absolument anhydre, on met de petits morceaux de

(1) On désigne fréquemment l'éther, comme l'acide sulfurique, d'après le degré qu'il indique à l'aréomètre Baumé.

sodium dans le flacon qui le contient, en ayant soin de munir le bouchon d'un tube en S contenant du mercure, de façon que l'hydrogène qui prend naissance puisse se dégager.

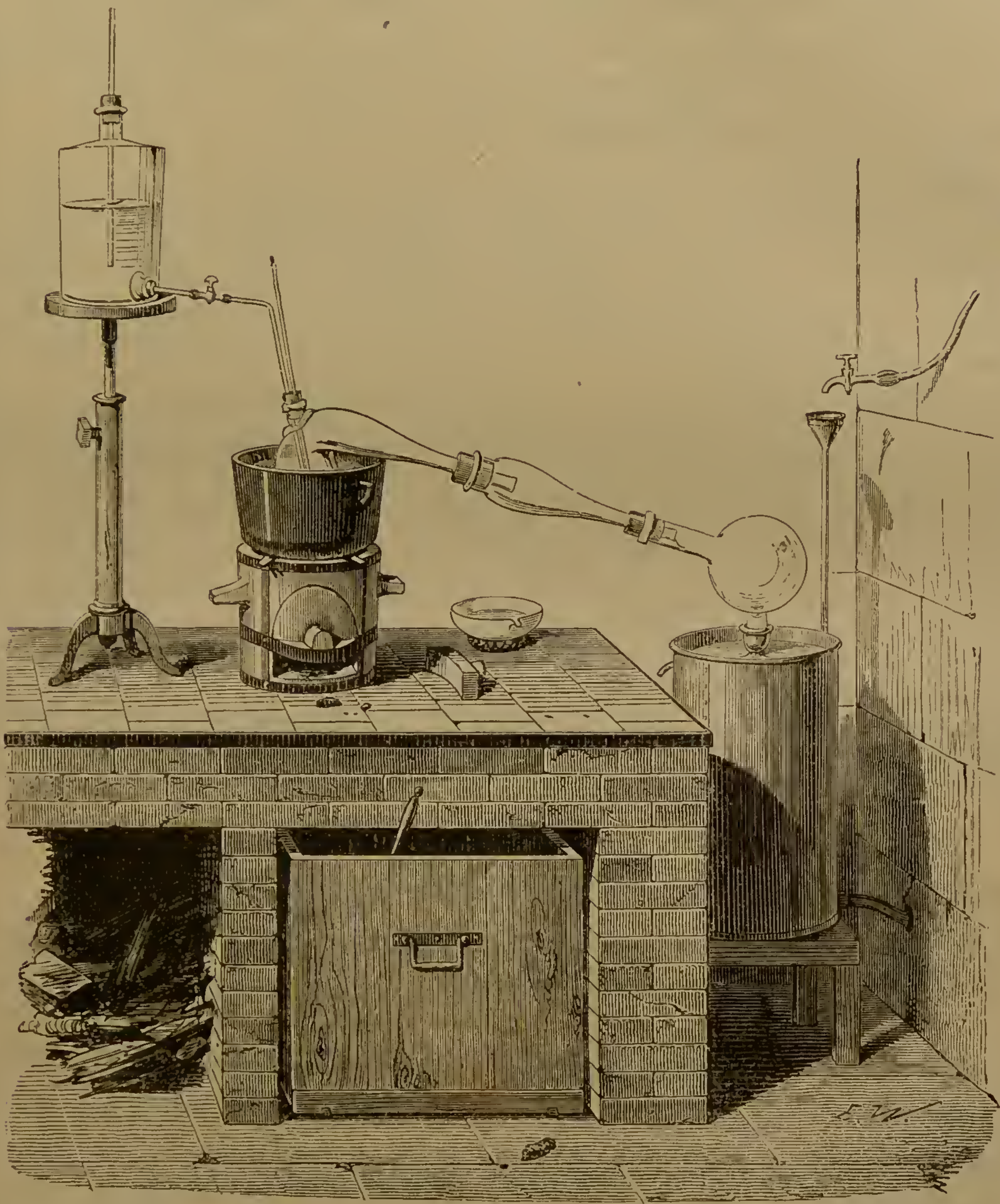


Fig. 43.

339. — L'éther est un liquide incolore, d'odeur agréable, ayant une saveur brûlante. Il est très mobile, et très léger. Sa densité est 0,736 à 0°, Il est très volatil et bout à 35°,5 ; ses vapeurs ont une forte densité. Il se prend à —31° en une masse neigeuse. L'eau en dissout environ un dixième, et inversement il dissout une petite quantité d'eau $(\frac{1}{36})$; il est, au contraire, miscible en toutes proportions avec l'alcool, le chloroforme, la benzine.

L'éther dissout un grand nombre de substances, moins cependant que l'alcool. Il dissout bien l'iode, le brome, le phosphore, un peu le soufre. Parmi les sels minéraux, il n'y a guère que les chlorures et bromures qui s'y dissolvent; certains, tels que le chlorure mercurique, sont plus solubles dans l'éther que dans l'eau ou l'alcool. Enfin l'éther dissout très bien les graisses et les acides gras, certains alcaloïdes, etc.

340. — L'éther brûle avec une flamme éclairante ; ses vapeurs détonent fortement lorsqu'elles sont mélangées avec l'air et surtout avec l'oxygène. Il peut également subir la combustion lente au contact d'une spirale de platine chauffée, qu'il maintient incandescente.

Le chlore réagit sur l'éther avec une violence inouïe ; pour que la réaction puisse se faire sans explosion, il est nécessaire d'opérer dans l'obscurité ou dans une cornue noircie, et de l'entourer de glace. Une fois la réaction commencée, elle devient moins violente, et on peut retirer la glace ; il est même nécessaire de faire intervenir la lumière solaire à la fin, si l'on veut arriver aux derniers produits de substitution. On obtient ainsi différents éthers chlorés dont voici les formules et les points d'ébullition :

Ether monochloré....	$CH^3{-}CHCl{-}O{-}C^2H^5$......	98°
Ether bichloré	$CH^2Cl{-}CHCl{-}O{-}C^2H^5$....	145°
Ether tétrachloré.....	$CH^3{-}CCl^2{-}O{-}CCl^2{-}CH^3$...	
Ether perchloré......	$(CCl^3{-}CCl^2)^2O$	fond + 69°

On connaît en outre d'autres composés ayant la formule de dérivés chlorés de l'éther, mais qui ne se produisent pas par substitution directe ; nous les décrirons avec les corps auxquels ils se rattachent.

Le brome donne avec l'éther un produit d'addition $(C^2H^5)^2OBr^2$ qui se dépose quand on refroidit une solution éthérée de brome. Il fond à + 22°.

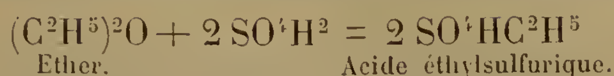
La potasse n'attaque pas sensiblement l'éther. Au contraire, les acides le dédoublent.

L'acide iodhydrique le décompose déjà à 0° en iodure d'éthyle et alcool



$$\underset{\text{Ether.}}{(C^2H^5)^2O} + HI = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5.OH} + \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I}$$

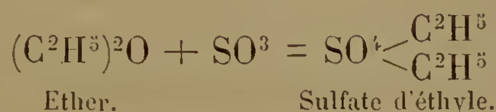
A 150° l'acide sulfurique le convertit en acide éthylsulfurique



$$(C^2H^5)^2O + 2\,SO^4H^2 = 2\,SO^4HC^2H^5$$

Ether. Acide éthylsulfurique.

Enfin l'anhydride sulfurique donne à froid du sulfate neutre d'éthyle



$$(C^2H^5)^2O + SO^3 = SO^4{<}^{C^2H^5}_{C^2H^5}$$

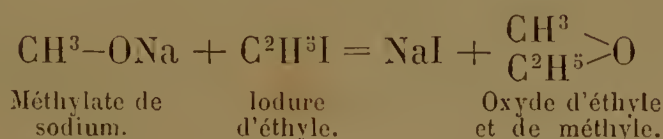
Ether. Sulfate d'éthyle.

Ces deux réactions montrent bien l'analogie qui existe entre l'oxyde d'éthyle et les oxydes métalliques.

341. — Malgré son inflammabilité qui en rend le maniement difficile, l'éther a trouvé de nombreuses applications. Il entre dans la composition du collodion, de la mélinite ; comme dissolvant, il est généralement remplacé aujourd'hui par les éthers de pétrole qui sont d'un prix bien moins élevé. Sa grande volatilité l'a fait utiliser pour la production du froid, et l'appareil Richardson, fréquemment employé dans les petites opérations chirurgicales, est basé sur ce fait. Mais l'usage le plus intéressant de l'éther est son emploi en médecine. C'est avec lui qu'ont été faites les premières expériences d'anesthésie générale, et aujourd'hui encore certains chirurgiens le préfèrent au chloroforme, malgré ses inconvénients et la difficulté de son maniement.

OXYDE D'ÉTHYLE ET DE MÉTHYLE $CH^3{-}O{-}C^2H^5$

342. — Ce composé prend naissance lorsque l'on fait réagir l'iodure d'éthyle sur le méthylate de sodium

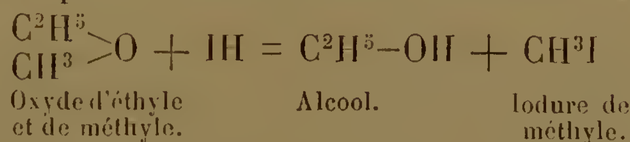


$$CH^3{-}ONa + C^2H^5I = NaI + {}^{CH^3}_{C^2H^5}{>}O$$

Méthylate de sodium. Iodure d'éthyle. Oxyde d'éthyle et de méthyle.

On pourrait encore l'obtenir en faisant réagir l'acide sulfurique sur un mélange d'alcools méthylique et éthylique. C'est un liquide incolore, assez soluble dans l'eau, bouillant à 11°.

L'acide iodhydrique le dédouble en iodure de méthyle et alcool



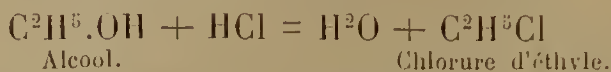
$${}^{C^2H^5}_{CH^3}{>}O + HI = C^2H^5{-}OH + CH^3I$$

Oxyde d'éthyle et de méthyle. Alcool. Iodure de méthyle.

CHLORURE D'ÉTHYLE C^2H^5Cl

343. — On peut l'obtenir en faisant réagir le chlore sur l'éthane,

mais on le prépare toujours en faisant réagir le gaz chlorhydrique sur l'alcool



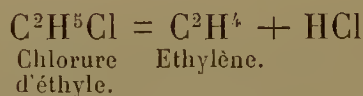
$$C^2H^5.OH + HCl = H^2O + C^2H^5Cl$$

Alcool. Chlorure d'éthyle.

Voici comment il convient d'opérer : On dissout du chlorure de zinc fondu dans deux fois son poids d'alcool absolu, et on y dirige un courant de gaz chlorhydrique en chauffant vers la fin de l'opération. Le gaz qui se dégage est lavé à l'eau, puis à l'acide sulfurique et condensé dans un matras placé dans un mélange réfrigérant.

Le chlorure d'éthyle est un liquide incolore, très mobile, d'odeur agréable, bouillant à 12°. Sa densité à 0° est 0,92. Il brûle avec une flamme verte, est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool.

Le chlorure d'éthyle ne précipite pas à froid par le nitrate d'argent. A 100°, il se forme du chlorure d'argent. Lorsqu'on le chauffe au rouge, il se dédouble en éthylène et acide chlorhydrique



$$C^2H^5Cl = C^2H^4 + HCl$$

Chlorure d'éthyle. Ethylène.

L'eau ou mieux la potasse très étendue le transforment à 100° en alcool

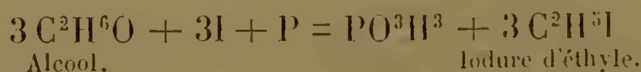
BROMURE D'ÉTHYLE C^2H^5Br

344. — On introduit dans un ballon 30 parties d'alcool et 10 parties de phosphore blanc et l'on chauffe au réfrigérant ascendant. On y fait tomber peu à peu au moyen d'un entonnoir à robinet 40 parties de brome. On distille le liquide et on précipite par l'eau le liquide distillé. Le bromure d'éthyle se sépare. On le lave à la soude, on le sèche et on le rectifie.

C'est un liquide incolore doué d'une odeur éthérée, bouillant à 38°,8 ; sa densité à 0° est 1,47

IODURE D'ÉTHYLE C^2H^5I

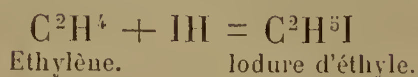
345. — L'iodure d'éthyle est un corps important, journellement employé dans les synthèses en chimie organique. Il a été découvert en 1815 par Gay-Lussac, dans l'action du phosphore sur une solution d'iode dans l'alcool



$$3\,C^2H^6O + 3I + P = PO^3H^3 + 3\,C^2H^5I$$

Alcool. Iodure d'éthyle.

On l'obtient encore par fixation directe d'acide iodhydrique sur l'éthylène



$$\underset{\text{Ethylène.}}{C^2H^4} + HI = \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I}$$

Pour le préparer, on place 7 parties de phosphore rouge dans un ballon avec 35 parties d'alcool; on surmonte le ballon d'une allonge dans laquelle on place 23 parties d'iode entremêlé de



Fig. 44.

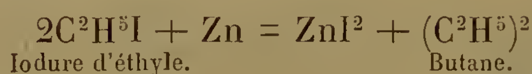
fragments de verre, après en avoir bouché le bec avec des fragments semblables. Dans le col, on adapte au moyen d'un bouchon un réfrigérant de Liebig à tube large, qui permette le reflux facile du liquide condensé. Le ballon étant placé dans un bain-marie, on chauffe doucement et les vapeurs d'alcool s'élèvent, se condensent dans le réfrigérant et retombent sur l'iode qu'elles dissolvent. L'iode arrive donc peu à peu dans le ballon où il réagit sur le phosphore et l'alcool. La réaction, ainsi conduite, est souvent difficile à régler; plus il tombe d'iode dans le ballon, plus il y a de chaleur dégagée, et par conséquent d'alcool volatilisé. Cet alcool ramènera une quantité plus forte d'iode, de façon que la réaction s'accélère au point de devenir tumultueuse. Aussi vaut-il mieux opérer de la façon suivante.

L'appareil est disposé comme pour la préparation du bromure d'éthyle. On place dans le ballon le phosphore avec une quantité d'alcool suffisante pour le recouvrir. Le reste de l'alcool est mis en contact avec l'iode (1), et on verse la solution alcoolique d'iode sur le phosphore chauffé au bain-marie.

Quel que soit le dispositif adopté, une fois l'iode introduit, on distille le liquide tant qu'il précipite par l'eau, on ajoute au liquide distillé une solution de potasse, on décante, on sèche l'iodure d'éthyle sur le chlorure de calcium, et on le rectifie.

L'iodure d'éthyle est un liquide incolore quand il est récemment préparé, se colorant en jaune puis en brun par suite de mise en liberté d'iode, sous l'influence de l'air et de la lumière. Il bout à 72°. Sa densité à 0° est 1,975.

L'iodure d'éthyle réagit sur la plupart des composés de l'argent et est fréquemment employé pour introduire un groupe C^2H^5 dans une molécule. Les métaux alcalins le décomposent avec mise en liberté de diéthyle ou butane



$$2C^2H^5I + Zn = ZnI^2 + (C^2H^5)^2$$

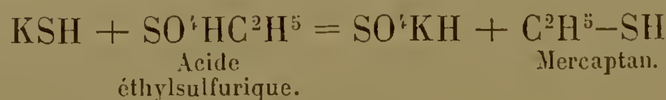
Iodure d'éthyle. Butane.

L'iodure d'éthyle est employé en médecine.

SULFHYDRATE D'ÉTHYLE OU MERCAPTAN $C^2H^5 - SH$

346. — Ce composé a été découvert par Zeise en 1833. On peut l'envisager comme de l'alcool sulfuré.

Il se prépare en faisant réagir sur le sulfhydrate de potassium soit le chlorure d'éthyle, soit l'acide éthylsulfurique



$$KSH + SO^4HC^2H^5 = SO^4KH + C^2H^5{-}SH$$

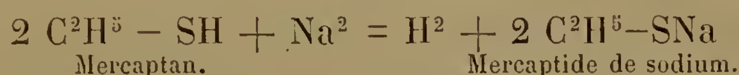
Acide éthylsulfurique. Mercaptan.

On distille au bain-marie, on précipite par l'eau, on sèche et on rectifie le sulfhydrate obtenu. Le sulfhydrate d'éthyle est un liquide incolore quand il est pur, se colorant facilement en jaune, très volatil, possédant une odeur épouvantable. Il bout à 36°,2, et prend en une masse cristalline quand on favorise son évapora-

(1) L'iode étant peu soluble dans l'alcool, il faut ajouter un peu d'iodure d'éthyle provenant d'une opération antérieure. Si l'on n'en a pas à sa disposition, tout l'iode ne se dissout pas, et quand on a introduit tout l'alcool, on dissout le reste de l'iode dans l'alcool mélangé d'iodure d'éthyle que l'on a déjà obtenu et on le verse de nouveau sur le phosphore.

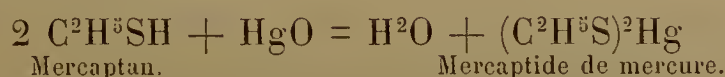
tion au moyen d'un courant d'air. Sa densité à 0° est 0,833. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

Les métaux alcalins se dissolvent dans le mercaptan avec départ d'hydrogène et formation de *mercaptides*, comparables aux éthylates



$$\underset{\text{Mercaptan.}}{2\ C^2H^5 - SH} + Na^2 = H^2 + \underset{\text{Mercaptide de sodium.}}{2\ C^2H^5{-}SNa}$$

Certains métaux forment directement les mercaptides par dissolution de leur oxyde dans le mercaptan, bien que celui-ci soit neutre au papier de tournesol. Ainsi, avec l'oxyde de mercure, on obtient une combinaison

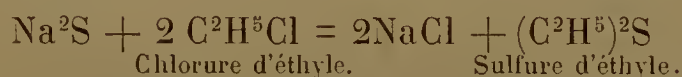


$$\underset{\text{Mercaptan.}}{2\ C^2H^5SH} + HgO = H^2O + \underset{\text{Mercaptide de mercure.}}{(C^2H^5S)^2Hg}$$

qui lui a valu son nom de mercaptan (*mercurium captans*), à cause de la facilité avec laquelle elle se forme. Elle se dépose de sa solution alcoolique en lamelles brillantes, fusibles à 85° - 87°.

SULFURE D'ÉTHYLE $(C^2H^5)^2S$

347. — Le sulfure d'éthyle offre avec le mercaptan les mêmes relations que l'éther avec l'alcool. Cependant il ne peut en être directement dérivé par perte d'acide sulfhydrique. On l'obtient habituellement en traitant le monosulfure de potassium par le chlorure d'éthyle



$$Na^2S + \underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{2\ C^2H^5Cl} = 2NaCl + \underset{\text{Sulfure d'éthyle.}}{(C^2H^5)^2S}$$

Le sulfure d'éthyle est un liquide incolore, d'une odeur alliacée désagréable, bouillant à 91°. Lorsque l'on mélange sa solution alcoolique avec du chlorure mercurique, on obtient une combinaison cristalline $(C^2H^5)^2S,HgCl^2$. Le chlorure de platine et le chlorure d'or fournissent des combinaisons analogues.

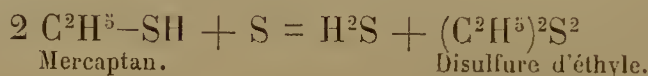
Lorsque l'on chauffe en tubes scellés le sulfure et l'iodure d'éthyle, ils s'unissent en donnant l'iodure de triéthylsulfine $(C^2H^5)^3SI$ que l'oxyde d'argent humide décompose en donnant l'hydrate correspondant $(C^2H^5)^3S.OH$. Ce composé est une base énergique qui s'unit avec les acides en formant des sels bien cristallisés

OXYSULFURE D'ÉTHYLE $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^2H^5}{C^2H^5}{>}SO$ ET DISULFURE $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^2H^5}{C^2H^5}{>}S^2$

348. — Le sulfure d'éthyle s'oxyde facilement sous l'action de

l'acide nitrique. L'acide étendu le convertit en *oxysulfure* $(C^2H^5)^2SO$, liquide épais qui se décompose avant de bouillir. L'acide fumant le transforme en *diéthylsulfone* $(C^2H^5)^2SO^2$ qui cristallise en belles tables fusibles à 70°, bouillant à 248°, mais se sublimant déjà à la température de 100°. L'hydrogène naissant convertit facilement ces deux composés en sulfure d'éthyle.

On obtient le disulfure d'éthyle $(C^2H^5)^2S^2$ en traitant le bisulfure de potassium par le chlorure d'éthyle, ou en traitant le mercaptan par le soufre



$$\underset{\text{Mercaptan.}}{2\,C^2H^5{-}SH} + S = H^2S + \underset{\text{Disulfure d'éthyle.}}{(C^2H^5)^2S^2}$$

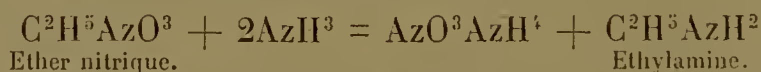
C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, bouillant sans décomposition à 151°.

Le sélénium et le tellure fournissent des combinaisons analogues que l'on obtient de même par double décomposition avec les séléniure et tellurure de potassium

AZOTATE D'ÉTHYLE $(C^2H^5)AzO^3$

349. — Ce composé a été découvert par Millon en 1843 dans l'action de l'acide nitrique sur l'alcool. Cette action est très vive et donne naissance à des produits d'oxydation très nombreux. On diminue beaucoup la violence de la réaction en ajoutant du nitrate d'urée qui décompose l'acide azoteux qui se forme, et rend la réaction moins violente. Voici comment il convient d'opérer : On distille dans une cornue un mélange de 8 parties d'acide nitrique (d.=1,4) 6 parties d'alcool absolu et 2 parties de nitrate d'urée. Quand il a distillé 2 parties de liquide, on ajoute de nouveau 6 parties d'alcool, et on continue l'opération. Les liquides distillés sont lavés à la soude très faible, décantés, séchés et distillés.

On obtient ainsi un liquide incolore, d'odeur éthérée, bouillant à 86° et détonant à une température plus élevée, mais moins énergiquement que le nitrate de méthyle. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Il donne de l'éthylamine quand on le chauffe avec l'ammoniaque



$$\underset{\text{Ether nitrique.}}{C^2H^5AzO^3} + 2AzH^3 = AzO^3AzH^4 + \underset{\text{Ethylamine.}}{C^2H^5AzH^2}$$

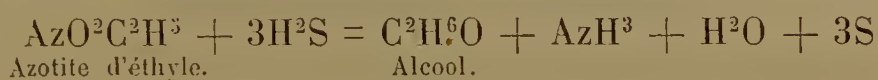
AZOTITE D'ÉTHYLE

350. — Il se produit en petite quantité dans la préparation de

l'azotate d'éthyle lorsque l'on n'ajoute pas de nitrate d'urée. Voici, d'après Liebig, un bon procédé de préparation. On chauffe dans un ballon 10 parties d'acide azotique avec 1 partie d'amidon, et on dirige l'acide nitreux ainsi produit dans 2 parties d'alcool à 60° placé dans un mélange réfrigérant. Une fois l'opération terminée, on chauffe légèrement l'alcool et on condense les vapeurs dans un matras bien refroidi.

On en prépare plus facilement de petites quantités en versant sur du nitrite de potassium un mélange refroidi d'alcool et d'acide sulfurique, et recueillant les vapeurs dans un mélange réfrigérant.

Le nitrite d'éthyle est un liquide jaunâtre, bouillant à 18°, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. C'est un oxydant énergique. Ainsi, il réagit sur l'hydrogène sulfuré d'après l'équation



$$\underset{\text{Azotite d'éthyle.}}{AzO^2C^2H^5} + 3H^2S = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + AzH^3 + H^2O + 3S$$

ACIDE ÉTHYLSULFURIQUE ($SO^4HC^2H^5$)

351. — Ce composé important se produit lorsque l'on verse de l'alcool dans son volume d'acide sulfurique concentré ; la liqueur s'échauffe fortement. On fait bouillir quelques heures au bain-marie, on laisse refroidir, et on étend de 5 fois son volume d'eau. Le liquide, qui renferme encore un excès d'acide sulfurique est saturé par le carbonate de baryum, puis filtré et évaporé rapidement ou mieux distillé dans le vide. Il se dépose de belles aiguilles d'éthylsulfate de baryum qui sert à préparer tous les autres par double décomposition. L'acide libre s'obtient en saturant exactement l'éthylsulfate de baryum par l'acide sulfurique.

L'acide éthylsulfurique ou *sulfovinique* forme un liquide sirupeux très acide, se décomposant lorsque l'on évapore sa solution, même dans le vide; il ne peut être distillé sans décomposition.

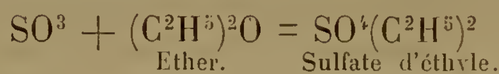
L'acide éthylsulfurique est un acide presque aussi énergique que l'acide sulfurique lui-même. Il forme des sels parfaitement cristallisés, tous solubles dans l'eau. L'*éthylsulfate de potassium* $SO^4C^2H^5K$ s'obtient par double décomposition entre le sel de baryum et le sulfate ou le carbonate de potassium.

Il se présente en lames incolores, très solubles dans l'eau. Ce sel est souvent employé pour la préparation des autres éthers par double décomposition.

Le *sel de baryum*, dont nous avons indiqué plus haut la préparation, cristallise en prismes orthorhombiques incolores, renfermant une molécule d'eau qu'ils perdent à 100°. L'eau le décompose lentement à 100° avec production de sulfate de baryum. La même réaction est beaucoup plus rapide si l'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique ou nitrique.

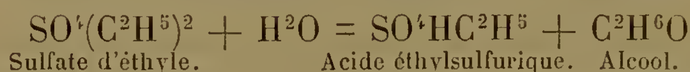
SULFATE D'ÉTHYLE $SO^4<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$

352. — Le sulfate d'éthyle peut être préparé par union directe de l'anhydride sulfurique et de l'oxyde d'éthyle



$$SO^3 + \underset{\text{Ether.}}{(C^2H^5)^2O} = \underset{\text{Sulfate d'éthyle.}}{SO^4(C^2H^5)^2}$$

On l'obtient plus facilement en faisant tomber goutte à goutte de l'alcool absolu dans la chlorhydrine sulfurique $SO^2<^{OH}_{Cl}$. C'est un liquide neutre, se décomposant avant de distiller. L'eau le transforme immédiatement en acide éthylsulfurique



$$\underset{\text{Sulfate d'éthyle.}}{SO^4(C^2H^5)^2} + H^2O = \underset{\text{Acide éthylsulfurique.}}{SO^4HC^2H^5} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}$$

SULFITE D'ÉTHYLE $SO<^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}$

353. — Le sous-chlorure de soufre S^2Cl^2 et le chlorure de thionyle $SOCl^2$ réagissent facilement sur l'alcool en donnant le sulfite neutre d'éthyle,

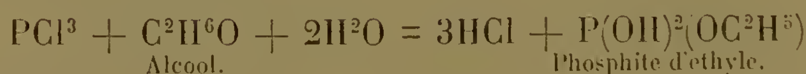
C'est un liquide incolore, ayant l'odeur de la menthe poivrée, bouillant à 161°.

L'eau le décompose peu à peu.

On ne connaît pas le sulfite acide d'éthyle $SO<^{OC^2H^5}_{OH}$

PHOSPHITES D'ÉTHYLE

354. — L'acide éthylphosphoreux $P(OH)^2(OC^2H^5)$ se prépare en ajoutant peu à peu de l'alcool étendu à du trichlorure de phosphore



$$PCl^3 + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + 2H^2O = 3HCl + \underset{\text{Phosphite d'éthyle.}}{P(OH)^2(OC^2H^5)}$$

On chauffe dans le vide pour chasser l'acide chlorhydrique, on étend le résidu d'eau et on sature par le carbonate de baryum.

La liqueur filtrée est évaporée dans le vide, puis reprise par l'alcool absolu qui dissout l'éthylphosphite de baryum.

On obtient l'acide libre en décomposant son sel de baryum par l'acide sulfurique étendu. C'est un liquide sirupeux, fortement acide, non distillable sans décomposition.

Le phosphite neutre $P(OC^2H^5)^3$ se forme lorsque l'on traite de l'éthylate de sodium sec maintenu sous une couche d'éther par le trichlorure de phosphore.

On distille l'éther au bain-marie, et on soumet le résidu à la distillation au bain d'huile.

Le phosphite d'éthyle est un liquide incolore, bouillant à 191°, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa densité à 0° est 1,075.

PHOSPHATES D'ÉTHYLE

355. — L'acide phosphorique peut donner naissance à trois éthers dont deux sont acides, le troisième est neutre. Tous trois sont connus.

On prépare l'acide *éthylphosphorique* $PO^4H^2C^2H^5$ en chauffant un mélange d'acide phosphorique sirupeux et d'alcool. C'est un liquide épais, très acide, facilement soluble dans l'eau; la solution ne se décompose pas par l'ébullition. Il joue le rôle d'un acide bibasique et peut former des sels neutres et acides.

L'acide *diéthylphosphorique* $PO^4H(C^2H^5)^2$ s'obtient en abandonnant sous une cloche deux vases contenant l'un de l'anhydride phosphorique, l'autre de l'alcool. Les vapeurs d'alcool viennent peu à peu réagir sur l'anhydride, et quand celui-ci est liquéfié, on l'étend d'eau, on neutralise par le carbonate de plomb, on fait bouillir la solution et on filtre. Le sel de plomb se dépose par refroidissement en aiguilles brillantes.

L'acide libre, obtenu par décomposition du sel de plomb, est peu stable; il se décompose par l'ébullition.

Enfin, le phosphate neutre d'éthyle $PO^4(C^2H^5)^3$ s'obtient en même temps que le précédent, ou encore en chauffant le phosphate d'argent avec l'iodure d'éthyle. C'est un liquide incolore, épais, bouillant à 215°. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther.

SILICATES D'ÉTHYLE

356. — On connaît un grand nombre d'éthers siliciques, dont

les uns se rattachent à l'acide silicique $Si(OH)^4$ ou à ses anhydrides, et les autres à des acides siliciques condensés. Ils prennent tous naissance dans une même réaction, l'action de l'alcool sur le chlorure de silicium.

L'éther silicique normal $Si(OC^2H^5)^4$ se produit de préférence si l'on emploie de l'alcool absolu en léger excès. C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable, soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau qui le décompose lentement avec production de silice gélatineuse.

Le chlorure de silicium réagit sur l'éther silicique

$$\underset{\text{Ether silicique.}}{3Si(OC^2H^5)^4} + SiCl^4 = \underset{\text{Chlorure triéthylsilicique.}}{4Si(OC^2H^5)^3Cl}$$

$$\underset{\text{Éther silicique.}}{Si(OC^2H^5)^4} + SiCl^4 = \underset{\text{Chlorure diéthylsilicique.}}{2Si(OC^2H^5)^2Cl^2}$$

$$\underset{\text{Éther silicique.}}{Si(OC^2H^5)^4} + 3SiCl^4 = \underset{\text{Trichlorure éthylsilicique.}}{4Si(OC^2H^5)Cl^3}$$

Ces trois chlorures bouillent aux températures de 143°, 155°, 133°. Ils sont décomposés par les alcools en donnant des silicates mixtes

$$\underset{\text{Chlorure éthylisilicique.}}{Si(OC^2H^5)Cl^3} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{3CH^3.OH} = 3HCl + \underset{\text{Silicate éthyltriméthylique.}}{Si\begin{cases}OC^2H^5\\(OCH^3)^3\end{cases}}$$

Quand l'alcool qui sert à la préparation de l'éther silicique renferme un peu d'eau, on obtient l'éther $SiO^3(C^2H^5)^2$ bouillant au-dessus de 250° en même temps qu'un éther disilicique $Si^2O(OC^2H^5)^6$ bouillant à 230°.

ÉTHYLAMINE $C^2H^5AzH^2$

357. — L'éthylamine s'obtient en décomposant les éthers cyanique et cyanurique par la potasse (Würtz)

$$\underset{\text{Cyanate d'éthyle.}}{CO - AzC^2H^5} + 2KOH = CO^3K^2 + \underset{\text{Ethylamine.}}{AzH^2C^2H^5}$$

Ce procédé la fournit d'emblée à l'état de pureté; mais on peut aussi la préparer en même temps que la di-et la triéthylamine en décomposant le bromure ou l'iodure d'éthyle par l'ammoniaque (Hofmann)

$$\underset{\text{Bromure d'éthyle.}}{C^2H^5Br} + AzH^3 = \underset{\text{Bromhydrate d'éthylamine.}}{C^2H^5{-}AzH^2.HBr}$$

Nous avons indiqué § **160** le procédé indiqué par Hofmann pour séparer ces diverses bases.

Si l'on veut avoir un bon rendement en éthylamine, il convient d'abandonner à froid le bromure ou l'iodure d'éthyle sous une couche d'ammoniaque aqueuse, l'emploi d'ammoniaque alcoolique et d'une température élevée donnant naissance à une forte proportion de di-et de triéthylamine.

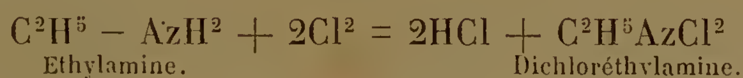
Lorsque tout l'éther a disparu, on neutralise par l'acide chlorhydrique, on évapore au bain-marie, et on reprend le résidu par l'alcool absolu qui dissout le sel d'éthylamine et laisse le sel ammoniacal.

Pour obtenir l'éthylamine libre, on décompose le chlorhydrate d'éthylamine par la chaux, et on condense les vapeurs dans un récipient fortement refroidi. Si l'on veut obtenir simplement une solution, on se sert d'un flacon de Woulf comme pour le gaz ammoniac lui-même.

L'éthylamine est un liquide incolore, d'odeur ammoniacale, mais plus désagréable. Elle bout à 18°,7. Sa vapeur est inflammable.

Comme l'ammoniaque, elle est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther, et ces solutions ont les mêmes réactions que celles de l'ammoniaque. Cependant l'éthylamine redissout le précipité qu'elle forme avec l'alumine, ce que ne fait pas l'ammoniaque. L'éthylamine émet des fumées blanchâtres comme l'ammoniaque, lorsque l'on approche une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique.

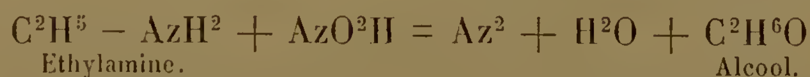
Le chlore agit par substitution sur l'éthylamine et donne l'éthylamine chlorée



$$\underset{\text{Ethylamine.}}{C^2H^5 - AzH^2} + 2Cl^2 = 2HCl + \underset{\text{Dichloréthylamine.}}{C^2H^5AzCl^2}$$

celle-ci est une huile jaune, dépourvue de propriétés basiques ne détonant pas par le choc.

L'acide nitreux décompose l'éthylamine en azote, alcool et eau



$$\underset{\text{Ethylamine.}}{C^2H^5 - AzH^2} + AzO^2H = Az^2 + H^2O + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}$$

L'éthylamine est une base puissante, bleuissant fortement le papier de tournesol, et donnant des sels bien cristallisés. Le *chlorhydrate d'éthylamine* se dépose par évaporation de sa solution alcoolique en grandes lames incolores, déliquescentes, fusibles vers 76°, facilement solubles dans l'alcool. Le sulfate d'éthylamine est incristallisable.

DIÉTHYLAMINE $AzH(C^2H^5)^2$

358. — La diéthylamine s'obtient à l'état de bromure en chauffant du bromure d'éthyle avec de l'éthylamine

$$\underset{\text{Bromure d'éthyle.}}{C^2H^5Br} + \underset{\text{Ethylamine.}}{AzH^2C^2H^5} = \underset{\text{Bromhydrate d'éthylamine.}}{AzH(C^2H^5)^2HBr}$$

La base libre s'obtient en décomposant le bromhydrate par la chaux.

C'est un liquide incolore, doué d'odeur ammoniacale, bouillant à 57°,5. Elle est soluble dans l'eau en toutes proportions. Son chlorhydrate, distillé avec une solution de nitrite de sodium, donne la *nitrosodiéthylamine*

$$\underset{\text{Chlorhydrate de diéthylamine.}}{AzH(C^2H^5)^2.HCl} + AzO^2Na = NaCl + H^2O + \underset{\text{Nitrosodiéthylamine.}}{(C^2H^5)^2Az - AzO}$$

Celle-ci est un liquide bouillant à 177°. Les acides la décomposent en bioxyde d'azote et sel de diéthylamine; cette propriété est utilisée pour obtenir la diéthylamine parfaitement pure.

TRIÉTHYLAMINE $Az(C^2H^5)^3$

359. — Le bromure d'éthyle se dissout à chaud dans la diéthylamine, et, par refroidissement, on obtient une masse cristalline de bromhydrate de triméthylamine. On l'obtient à l'état de pureté en distillant l'éther cyanique avec l'éthylate de sodium

$$\underset{\text{Ethylate de sodium.}}{2C^2H^5ONa} + \underset{\text{Ether cyanique.}}{CO - AzC^2H^5} = CO^3Na^2 + \underset{\text{Triéthylamine.}}{Az(C^2H^5)^3}$$

ou en faisant réagir le zinc éthyle sur la dichloréthylamine

$$\underset{\text{Dichloréthylamine.}}{C^2H^5 - AzCl^2} + \underset{\text{Zinc éthyle.}}{(C^2H^5)^2Zn} = ZnCl^2 + \underset{\text{Triéthylamine.}}{Az(C^2H^5)^3}$$

La triéthylamine est un liquide incolore, bouillant à 89°. Elle est peu soluble dans l'eau, bleuit fortement le papier de tournesol et forme des sels bien cristallisés.

HYDRATE DE TÉTRÉTHYLAMMONIUM $Az(C^2H^5)^4OH$

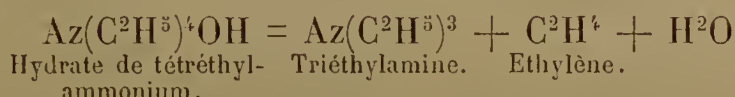
360. — L'iodure d'éthyle s'unit encore avec la triéthylamine et donne un iodure cristallisé

$$\underset{\text{Triéthylamine.}}{Az(C^2H^5)^3} + \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} = \underset{\text{Iodure de tétréthylammonium.}}{AzI(C^2H^5)^4}$$

Cet iodure est facilement soluble dans l'eau et l'alcool. Il se

décompose quand on le chauffe en iodure d'éthyle et triéthylamine. En solution aqueuse, il réagit sur l'oxyde d'argent humide et change son iode contre un groupe OH.

L'hydrate de tétréthylammonium $(C^2H^5)^4AzOH$ ainsi obtenu est une base très puissante, attirant l'acide carbonique de l'air. Lorsque l'on évapore sa solution, on obtient une masse sirupeuse qui peut être coulée en plaques comme la potasse, dont elle possède la causticité et la plupart des réactions. Cette curieuse substance n'est pas volatile; elle se décompose, quand on la chauffe, d'après l'équation



$$\underset{\text{Hydrate de tétréthyl-ammonium.}}{Az(C^2H^5)^4OH} = \underset{\text{Triéthylamine.}}{Az(C^2H^5)^3} + \underset{\text{Ethylène.}}{C^2H^4} + H^2O$$

ÉTHYLHYDRAZINE $C^2H^5—AzH—AzH^2$

On obtient le chlorhydrate de cette base en décomposant à 100° la diéthylhydrazine-urée par l'acide chlorhydrique fumant.

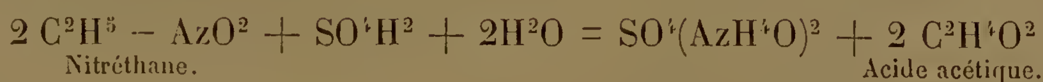
La base libre est un liquide incolore, soluble dans l'eau et l'alcool, volatil sans décomposition. Elle forme des sels bien cristallisés.

NITROÉTHANE $C^2H^5—AzO^2$

361. — Le nitréthane se forme par l'action de l'iodure d'éthyle sur le nitrite d'argent (V. Meyer). La réaction est très vive au début. A la fin il faut chauffer pour la terminer.

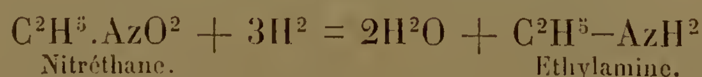
C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à 111-113°, insoluble dans l'eau.

Les acides concentrés le transforment en hydroxylamine et acide acétique



$$2\,\underset{\text{Nitréthane.}}{C^2H^5-AzO^2} + SO^4H^2 + 2H^2O = SO^4(AzH^4O)^2 + 2\,\underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

L'hydrogène naissant le convertit en éthylamine



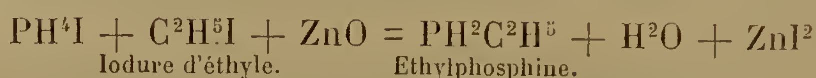
$$\underset{\text{Nitréthane.}}{C^2H^5.AzO^2} + 3H^2 = 2H^2O + \underset{\text{Ethylamine.}}{C^2H^5-AzH^2}$$

Le brome donne avec lui différents produits de substitution. La soude alcoolique donne avec le nitréthane un précipité volumineux formé d'aiguilles entrelacées de *sodium nitréthane* $C^2H^4NaAzO^2$. Ce sel se décompose lorsqu'on le chauffe à 100°. Si l'on chauffe brusquement, il détone.

PHOSPHINES

362. — Aux amines éthyliques, correspondent des phosphines qui ont été découvertes en 1855 par Hofmann et Cahours (*Ann. Chim. Phys.* (3), t. LI, p. 5 et LXII, p. 385).

La monoéthylphosphine $PH^2C^2H^5$, se prépare en chauffant quelques heures à 100° un mélange de 4 parties d'iodure d'éthyle, 4 parties d'iodure de phosphonium et une partie d'oxyde de zinc



$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{PH^4I + C^2H^5I} + ZnO = \underset{\text{Ethylphosphine.}}{PH^2C^2H^5} + H^2O + ZnI^2$$



$$2PH^4I + \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{4C^2H^5I} + 3ZnO = \underset{\text{Diéthylphosphine.}}{PH(C^2H^5)^2} + 3H^2O + 3ZnI^2$$

Il se forme donc un mélange d'éthyle phosphine et de diéthylphosphine, auquel on ajoute de l'eau; puis on distille dans un courant d'hydrogène. La monoéthylphosphine distille seule; on obtient ensuite la diéthylphosphine en ajoutant de la potasse au liquide qui est resté dans le ballon et continuant la distillation dans le courant d'hydrogène.

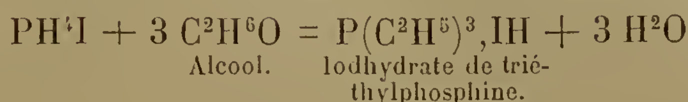
La monoéthylphosphine est un liquide incolore, ayant une odeur alliacée très désagréable, bouillant à 25°. Elle s'altère peu à peu à l'air, surtout si elle contient un peu d'eau, en se transformant en acide éthylphosphinique. Le chlore, le brome, l'acide nitrique fumant l'enflamment facilement.

Les gaz acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique s'unissent à la monoéthylphosphine en donnant des sels bien cristallisés et volatils, mais décomposables par l'eau.

L'*acide éthylphosphinique* $C^2H^5PO(OH)^2$ s'obtient par l'oxydation de l'éthylphosphine. Il forme des cristaux blancs, fusibles à 44°, très solubles dans l'eau, s'unissant avec les bases pour former des sels bien définis.

Nous avons décrit plus haut la préparation de la *diéthylphosphine* $(C^2H^5)^2PH$. C'est un liquide incolore, bouillant à 85°, peu soluble dans l'eau. Elle s'unit aux acides, et ses sels ne sont pas décomposés par l'eau comme ceux du composé monoéthylique. Aussi peut-on les obtenir directement par l'action de l'acide étendu sur la diéthylphosphine. Elle s'enflamme au contact de l'air et se transforme en *acide diéthylphosphinique* $(P^2H^5)^2PO,OH$, acide monobasique.

La *triéthylphosphine* s'obtient facilement en chauffant à 180° de l'iodure de phosphonium avec de l'alcool absolu

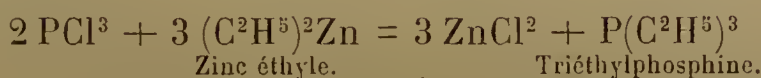


$$PH^4I + 3\,C^2H^6O = P(C^2H^5)^3,IH + 3\,H^2O$$

Alcool. Iodhydrate de triéthylphosphine.

Le produit de la réaction est versé dans un ballon contenant de l'eau bouillie et une petite quantité de soude caustique, et rempli de gaz d'éclairage. La triéthylphosphine se sépare. On la décante rapidement, on la sèche et on la rectifie à l'abri de l'air.

On peut encore l'obtenir en traitant le trichlorure de phosphore par le zinc éthyle



$$2\,PCl^3 + 3\,(C^2H^5)^2Zn = 3\,ZnCl^2 + P(C^2H^5)^3$$

Zinc éthyle. Triéthylphosphine.

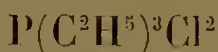
La réaction est extrêmement violente ; aussi faut-il dissoudre le zinc éthyle dans deux fois son volume d'éther absolu, et y faire tomber goutte à goutte le trichlorure. On retrouve au fond du ballon une masse solide qui est une combinaison de triéthylphosphine et de chlorure de zinc. On la décante et on la distille avec de la potasse caustique. La triéthylphosphine distille en même temps que de l'eau et vient se rassembler à la surface.

C'est un liquide incolore, fortement réfringent, d'odeur assez agréable et très pénétrante. Elle bout à 127°,5. Sa densité est 0,812 à 15°,5. Elle est complètement insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Elle s'unit directement et avec dégagement de lumière avec l'oxygène, le chlore, le brome. Au contact de l'air, elle répand des vapeurs blanches, et forme l'*oxyde de triéthylphosphine* $PO(C^2H^5)^3$ qui cristallise en aiguilles déliquescentes, fusibles à 44°, bouillant à 240°. Cet oxyde est un corps neutre qui ne s'unit ni aux acides ni aux bases.

Le soufre fond au contact de la triéthylphosphine avec laquelle il se combine peu à peu. Après refroidissement, le tout se prend en une masse cristalline de *sulfure de triéthylphosphine* $PS(C^2H^5)$, qui cristallise en aiguilles blanches fusibles à 94°.

Le chlore et le brome s'unissent avec la triéthylphosphine en solution éthérée en donnant un chlorure et un bromure



$$P(C^2H^5)^3Cl^2$$

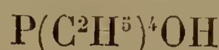
bien cristallisés.

La triéthylphosphine s'unit facilement avec les acides et donne des sels bien définis, généralement très solubles. Elle forme également des sels doubles avec les chlorures de zinc et de platine.

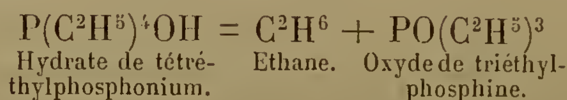
363. — L'iodure d'éthyle s'unit avec la triéthylphosphine en donnant l'*iodure de tétréthylphosphonium*



qui se présente en tables rhombiques facilement solubles dans l'eau. L'oxyde d'argent humide le transforme en hydrate



base très énergique comme l'hydrate de tétréthylammonium, attirant l'acide carbonique de l'air, et formant des sels bien définis. Elle se décompose à température élevée en éthane et oxyde de triéthylphosphine



réaction bien différente de celle qu'éprouve la base azotée correspondante.

ÉTHYLARSINES.

364. — On ne connaît pas les composés de l'arsenic correspondant à l'éthylamine et à la diéthylamine. En revanche, comme dans la série méthylique, on connaît des composés renfermant deux atomes d'arsenic.

Lorsque l'on fait réagir une solution éthérée d'iodure d'éthyle sur de l'arséniure de sodium, on obtient un mélange de triéthylarsine $(C^2H^5)^3As$, d'iodure de tétréthylarsonium $(C^2H^5)^4AsI$ et d'éthylcacodyle $(C^2H^5Az^2)$. Si l'on distille à l'abri de l'air, l'iodure de tétréthylarsonium reste et les deux autres distillent; on les sépare par fractionnement (Landolt).

La *triéthylarsine* est un liquide incolore, d'odeur très désagréable, très vénéneux. Elle bout à 140°. Exposée à l'air elle émet des vapeurs blanches et laisse déposer l'oxyde de triéthylarsine $(C^2H^5)^2AzO$, liquide incolore non volatil sans décomposition. Si on la chauffe au contact de l'air, elle s'enflamme.

Le soufre s'unit avec la triéthylarsine, et le sulfure formé cristallise facilement. L'*iodure de tétréthylarsonium* est une masse

cristalline incolore, décomposable par l'oxyde d'argent humide, en fournissant un hydrate qui est une base énergique. L'*éthylcacodyle* forme un liquide jaunâtre, bouillant à 190°, d'odeur très désagréable. Il s'unit avec l'oxygène et donne un acide éthylcacodylique bien cristalisé. Il se combine aussi avec le chlore et le brome.

TRIÉTHYLSTIBINE $(C^2H^5)^3Sb$

365. — On l'obtient d'une façon analogue en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur l'antimoniure de potassium. Voici comment il convient d'opérer. On chauffe dans un creuset bien sec 5 parties de crème de tartre avec 4 parties d'antimoine.

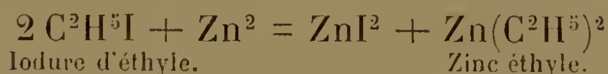
Après refroidissement, on trouve au fond du creuset un culot d'alliage de potassium et d'antimoine que l'on pulvérise avec 2 fois son poids de sable sec. On l'introduit dans un ballon et on y verse de l'iodure d'éthyle, puis on distille au bain d'huile. Toutes ces opérations doivent être effectuées à l'abri de l'air.

La triéthylstibine est un liquide incolore, d'odeur alliacée, bouillant à 158°, insoluble dans l'eau. Il émet des fumées blanches à l'air et s'enflamme bientôt. Comme les composés précédents, il s'unit directement avec le chlore, le brome, l'oxygène, l'iodure d'éthyle pour former des composés définis dans lesquels il joue le rôle de radical diatomique.

ZINC ÉTHYLE $Zn(C^2H^5)^2$

366. — Ce composé important a été découvert en 1849 par Frankland.

On peut le préparer en chauffant au réfrigérant ascendant 75 parties de tournure de zinc très fine avec 7 parties d'un alliage zinc sodium (1) et 100 parties d'iodure d'éthyle



$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{2\,C^2H^5I} + Zn^2 = ZnI^2 + \underset{\text{Zinc éthyle.}}{Zn(C^2H^5)^2}$$

On chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne se condense plus de liquide dans le réfrigérant, ce qui indique que tout l'iodure d'éthyle est transformé. On distille alors au bain d'huile en recueillant à part ce qui distille avant 100° et qui est un mélange

(1) On obtient cet alliage en chauffant dans un creuset séché 500 grammes de zinc avec 30 grammes de sodium. Après refroidissement, on pulvérise l'alliage, et on le conserve dans un flacon bien sec.

d'iodure d'éthyle et de zinc éthyle, et sera utilisé pour une autre préparation. Il faut avoir soin de remplir d'acide carbonique et de bien sécher les ballons où l'on transvase le zinc éthyle, mais il est inutile d'opérer la distillation dans un courant de ce gaz.

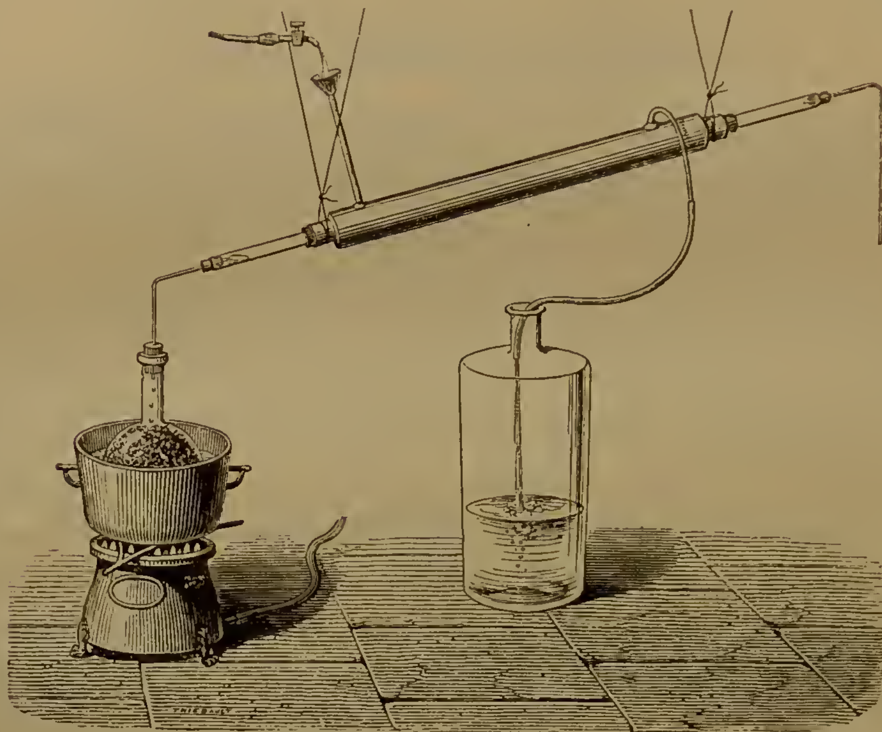


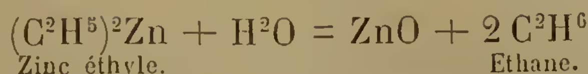
Fig. 45

Il se forme fréquemment dans le ballon une combinaison d'iodure de zinc et de zinc éthyle qui ne se décompose qu'à une température élevée. Il est donc nécessaire de chauffer le bain d'huile bien au-dessus du point d'ébullition du zinc éthyle.

Gladstone et Tribe ont indiqué un procédé très simple de préparation du zinc éthyle. On introduit dans un ballon 9 parties de limaille de zinc et une partie de cuivre en poudre (provenant de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène), puis on chauffe sur un fort bec Bunsen jusqu'à ce que le zinc ait perdu son éclat métallique. Après refroidissement, on verse sur ce zinc 10 parties d'iodure d'éthyle, et, s'il est possible, un peu de zinc éthyle pour amorcer la réaction, puis on chauffe au réfrigérant ascendant comme plus haut. En deux heures la réaction est terminée, si le couple zinc cuivre a été bien préparé.

367. — Le zinc éthyle est un liquide incolore, mobile, fortement réfringent, bouillant à 118°. Il est soluble en toutes pro-

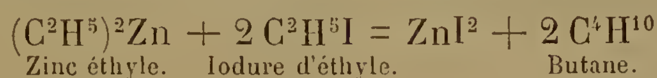
portions dans l'éther, mais est décomposé par l'eau et l'alcool



$$\underset{\text{Zinc éthyle.}}{(C^2H^5)^2Zn} + H^2O = ZnO + \underset{\text{Ethane.}}{2\,C^2H^6}$$

La chaleur le détruit avec formation de zinc et de butane.

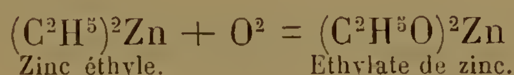
L'iodure d'éthyle le décompose avec production de butane



$$\underset{\text{Zinc éthyle.}}{(C^2H^5)^2Zn} + \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{2\,C^2H^5I} = ZnI^2 + \underset{\text{Butane.}}{2\,C^4H^{10}}$$

Aussi s'en produit-il toujours pendant la préparation du zinc éthyle.

Il s'enflamme à l'air en répandant d'épaisses fumées blanches d'oxyde de zinc; si l'on fait agir l'oxygène sur une solution éthérée de zinc éthyle, l'action est moins vive, et il se produit de l'éthylate de zinc



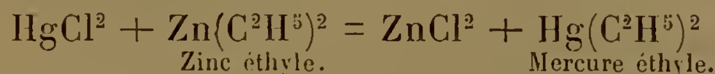
$$\underset{\text{Zinc éthyle.}}{(C^2H^5)^2Zn} + O^2 = \underset{\text{Ethylate de zinc.}}{(C^2H^5O)^2Zn}$$

Le chlore et le brome ne donnent point de produit d'addition avec le zinc éthyle, mais le décomposent avec production de chlorure et de bromure d'éthyle.

La plupart des chlorures, alcooliques ou acides, réagissent sur le zinc éthyle; aussi ce composé est-il journellement employé dans les synthèses chimiques. On a vendu sous le nom de *larmes du diable* de petits tubes contenant quelques gouttes de zinc éthyle qui s'enflammait lorsqu'on le versait dans l'air. On conçoit le danger que pouvait présenter un pareil amusement.

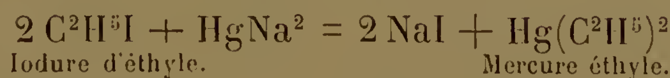
MERCURE ÉTHYLE $(C^2H^5)^2Hg$.

368. — Le mercure éthyle prend naissance quand on fait réagir le chlorure mercurique sur le zinc éthyle



$$HgCl^2 + \underset{\text{Zinc éthyle.}}{Zn(C^2H^5)^2} = ZnCl^2 + \underset{\text{Mercure éthyle.}}{Hg(C^2H^5)^2}$$

Mais on l'obtient plus facilement en additionnant peu à peu d'amalgame de sodium une solution d'iodure ou de bromure d'éthyle dans un peu d'éther acétique ($\frac{1}{10}$)

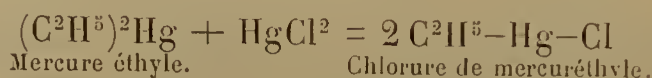


$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{2\,C^2H^5I} + HgNa^2 = 2\,NaI + \underset{\text{Mercure éthyle.}}{Hg(C^2H^5)^2}$$

Le rôle de l'éther acétique est difficile à préciser, mais son utilité est incontestable.

On distille et on soumet à plusieurs reprises à l'action de l'amalgame de sodium, puis on rectifie le produit distillé.

Le mercuréthyle est un liquide incolore, inodore, très vénéneux. Il bout à 159°. Sa densité à 0° est 2,44. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther. Il s'unit avec le chlorure et l'iodure mercuriques en donnant le chlorure ou l'iodure de mercuréthyle



$$\underset{\text{Mercure éthyle.}}{(C^2H^5)^2Hg} + HgCl^2 = \underset{\text{Chlorure de mercuréthyle.}}{2\,C^2H^5{-}Hg{-}Cl}$$

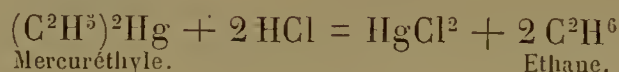
et ces composés sont de véritables sels; on connaît même l'hydrate qui leur correspond



$$C^2H^5{-}Hg{-}OH$$

qui est un liquide huileux facilement soluble dans l'eau, fortement alcalin, et déplaçant de leurs sels les oxydes métalliques et même l'ammoniaque.

L'eau ne décompose pas le mercuréthyle, mais les acides le transforment facilement



$$\underset{\text{Mercuréthyle.}}{(C^2H^5)^2Hg} + 2\,HCl = HgCl^2 + \underset{\text{Ethane.}}{2\,C^2H^6}$$

Le mercuréthyle fait la double décomposition avec les métaux en donnant les dérivés organométalliques; comme il est d'une préparation facile, on l'utilise fréquemment pour obtenir ces composés.

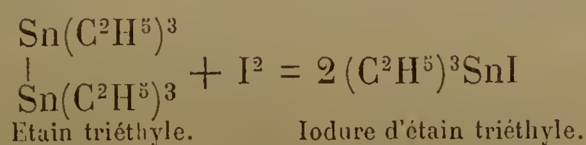
STANNÉTHYLES.

369. — Le cadre de cet ouvrage ne nous permettant pas de décrire tous les composés organo-métalliques, nous nous limiterons à ceux de l'étain et du silicium qui sont les plus intéressants. Ces deux composés sont tétratomiques, aussi peuvent-ils donner naissance à un grand nombre de dérivés.

Lorsque l'on chauffe de l'iodure d'éthyle avec un alliage de sodium (1 p.) et d'étain (4 p.), on obtient un mélange d'étain diéthyle $Sn(C^2H^5)^2$, d'étain triéthyle $(C^2H^5)^6Sn^2$ et d'étain tétréthyle $Sn(C^2H^5)^4$. Le mélange est distillé au bain d'huile, et l'étain diéthyle reste dans le résidu. Le liquide distillé, additionné d'alcool, se sépare en deux couches. L'inférieure renferme l'étain triéthyle, la supérieure est une solution alcoolique d'étain tétréthyle.

L'*étain diéthyle* est un liquide huileux, non volatil, insoluble dans l'eau. Le chlore, le brome et l'iode s'y unissent directement. L'iodure $(C^2H^5)^2SnI^2$ cristallise en aiguilles fusibles à 44°,5, bouillant à 245°, un peu solubles dans l'eau. Le zinc déplace l'étain diéthyle de ses sels ; les alcalis précipitent l'oxyde $(C^2H^5)^2SnO$, qui se dissout dans un excès de potasse en formant des sels comparables aux stannates.

L'*étain triéthyle* $[Sn(C^2H^5)^3]^2$ renferme en réalité deux atomes d'étain dans la molécule ; c'est un liquide bouillant à 265-270°. L'iode le décompose en donnant un iodure



$$\begin{matrix} Sn(C^2H^5)^3 \\ | \\ Sn(C^2H^5)^3 \end{matrix} + I^2 = 2\,(C^2H^5)^3SnI$$

Etain triéthyle. Iodure d'étain triéthyle.

Cet iodure est un liquide bouillant à 231° que la potasse décompose en donnant un hydrate $Sn(C^2H^5)^3OH$.

L'*étain tétréthyle* $Sn(C^2H^5)^4$ est un liquide incolore, bouillant à 181°, non susceptible de réactions d'addition.

SILICIUM TÉTRÉTHYLE.

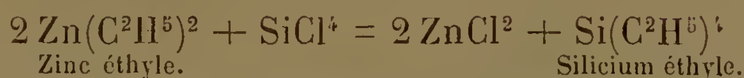
370. — La grande analogie qui existe entre le silicium et le carbone donne un intérêt tout particulier aux composés organo-métalliques du silicium, qui ont été principalement étudiés par M. Friedel (Friedel et Crafts, *Ann. Chim. Phys.* (4), t. XIX, p. 32

Le plus intéressant est le *silicium tétréthyle*



$$Si(C^2H^5)^4$$

que l'on obtient en chauffant pendant quelques heures à 200° du zinc éthyle et du chlorure de silicium



$$2\,Zn(C^2H^5)^2 + SiCl^4 = 2\,ZnCl^2 + Si(C^2H^5)^4$$

Zinc éthyle. Silicium éthyle.

On distille le contenu des tubes en mettant de côté pour une nouvelle opération ce qui passe avant 140°, puis on lave à l'eau et à la potasse le produit distillé entre 150 et 160° que l'on sèche et l'on rectifie. C'est un liquide incolore, bouillant à 153° ; sa densité à 0° est 0,8341. Il est plus léger que l'eau dans laquelle il est insoluble. On peut l'envisager comme du nonane C^9H^{20}

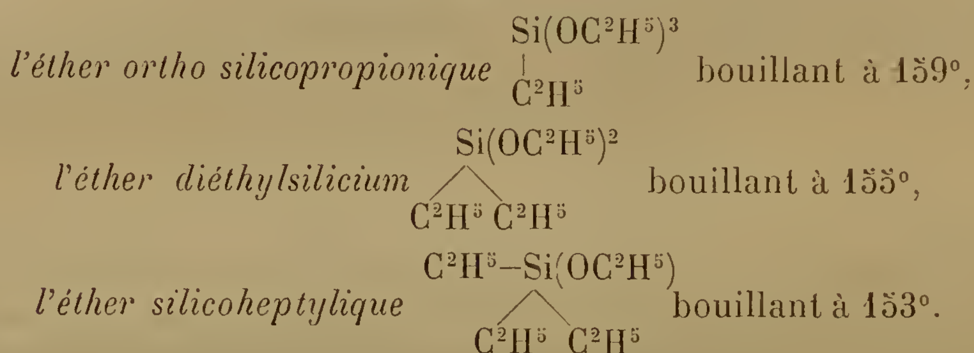


$$C(C^2H^5)^4$$

dont un atome de carbone serait remplacé par un de silicium ; aussi lui donne-t-on souvent le nom de *silico-nonane*.

Le chlore l'attaque et donne un chlorure $Si(C^2H^5)^3(C^2H^4Cl)$, *chlorure de siliconony le*, bouillant à 180-190° avec lequel on peut préparer un acétate, un alcool, etc,

Quand on fait agir le zinc éthyle et le sodium sur l'éther silicique, on obtient encore du silicium tétréthyle, mais on peut isoler toute une série de composés intermédiaires qui sont à la fois des composés organométalliques et des éthers siliciques. Ce sont



Ce dernier composé forme toute une série semblable à celle de l'alcool heptylique lui-même. Quand on le traite par le chlorure d'acétyle, il donne de l'éther acétique et du chlorure de silicoheptyle $Si(C^2H^5)^3Cl$, liquide incolore, fumant à l'air, bouillant à 143°,5. Le chlore peut y être remplacé par un oxhydrile, par un oxacétyle, absolument comme celui d'un chlorure alcoolique; enfin on connaît le composé où il est substitué par de l'hydrogène. L'hydrure de silicoheptyle $SiH(C^2H^5)^3$ est un liquide incolore, inodore, insoluble dans l'eau, bouillant à 107°. Le chlore le transforme facilement dans le chlorure précédent.

---

371. — Tous les composés en C^2 décrits jusqu'à présent, renfermaient le groupe éthyle C^2H^5, ceux que nous allons étudier maintenant renferment le groupe éthylidène



Le plus important de ces composés, celui auquel nous rattacherons tous les autres est l'aldéhyde $\begin{matrix} CHO \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$.

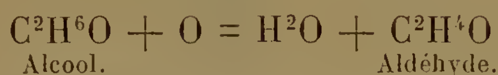
ALDÉHYDE.

See p. 103

372. — Le glycol $\begin{matrix} CH{\diagup OH \atop \diagdown OH} \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$ ou *glycol éthylidénique* n'est pas stable ; il paraît cependant se former lorsque l'on mélange au-dessous de 0° de l'aldéhyde avec l'eau; mais il se convertit dès la température ordinaire en son anhydride l'*aldéhyde*.

L'aldéhyde a été découverte en 1821 par Dœrebeiner qui l'isola des produits d'oxydation de l'alcool. C'est Liebig qui le premier l'obtint à l'état de pureté et en fit connaître les principales propriétés (Liebig, *Ann. Chim. Phys.* 1835, t. LIX, p. 239).

L'aldéhyde prend naissance par déshydrogénation de l'alcool (*alcool de hydrogenatum*) généralement sous l'influence des oxydants



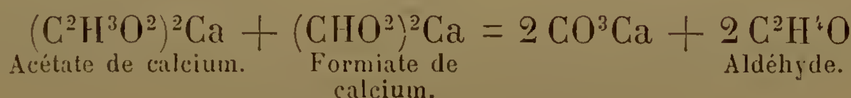
$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + O = H^2O + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O}$$

On l'obtient encore en traitant l'acide lactique par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse



$$\underset{\text{Acide lactique.}}{C^3H^6O^3} + O = CO^2 + H^2O + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O}$$

enfin il s'en forme lorsque l'on distille un mélange équimoléculaire d'acétate et de formiate de calcium



$$\underset{\text{Acétate de calcium.}}{(C^2H^3O^2)^2Ca} + \underset{\text{Formiate de calcium.}}{(CHO^2)^2Ca} = 2\,CO^3Ca + \underset{\text{Aldéhyde.}}{2\,C^2H^4O}$$

373. — Pour préparer l'aldéhyde, on introduit, dans une cornue tubulée, environ 150 grammes de bichromate de potassium concassé, et on y fait couler lentement un mélange de 200 gr. d'acide sulfurique étendu de 600 grammes d'eau et de 150 gr. d'alcool. Les vapeurs qui se dégagent se condensent en partie dans le premier ballon, et les parties les plus volatiles viennent se rendre dans un flacon contenant de l'éther ammoniacal, et placé dans un mélange réfrigérant. Une fois l'opération terminée, on distille le liquide condensé dans le ballon, et on ajoute à l'éther ammoniacal ce qui passe avant 40°. L'aldéhyde et l'ammoniaque s'unissent en donnant l'aldéhydate d'ammoniaque, peu soluble dans l'éther (fig. 46).

On le sépare, on l'exprime entre des doubles de papier buvard et on le laisse bien sécher à l'air. On l'introduit alors dans un poids

égal d'acide sulfurique que l'on étend de deux volumes d'eau et l'on refroidit à — 10°. Quand tout l'aldéhydate est introduit, on distille très doucement en faisant passer les vapeurs sur une longue colonne de chlorure de calcium fondu, et les condensant dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant.



Fig. 46.

On a pendant quelque temps trouvé dans le commerce de l'aldéhyde à bas prix qui provenait de l'épuration des alcools de betteraves. On faisait passer les vapeurs mélangées d'une certaine quantité d'air, sur du charbon fortement chauffé. Les alcools supérieurs étaient détruits, mais en même temps, une certaine quantité d'alcool s'oxydait et passait à l'état d'aldéhyde, que l'on séparait ensuite par fractionnement.

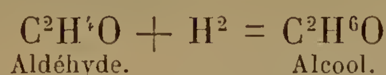
374. — L'aldéhyde pure est un liquide incolore, très mobile, d'odeur agréable quoique suffocante, qui bout à 21°. Sa densité à 0° est 0,8009. Elle est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'aldéhyde se polymérise facilement, et on connaît deux modi-

fications polymériques qui correspondent toutes deux à la condensation de trois molécules d'aldéhyde, comme le montre leur densité de vapeur. L'une est liquide, c'est la *paraldéhyde*, qui se produit immédiatement et avec fort dégagement de chaleur lorsque l'on met l'aldéhyde en contact avec une trace d'acide. Elle fond à 12° et bout à 125° ; elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

La *métaldéhyde* se forme sous des influences encore mal connues. Elle se dépose quelquefois pendant les grands froids, même dans les aldéhydes les plus pures. Elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, le chloroforme. Par le simple fait de la dissolution, elle se dédouble en majeure partie en aldéhyde. La para et la métaldéhyde peuvent être réduites en vapeurs ; mais en même temps une quantité notable repasse à l'état d'aldéhyde.

375. — L'hydrogène naissant transforme facilement l'aldéhyde en alcool (Wurtz, *Rép. Chim. pure*, 1862, p. 236)

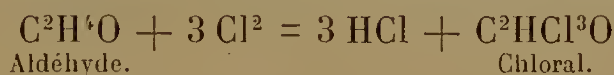


$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + H^2 = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}$$

Le chlore la transforme en chlorure d'acétyle et en chloral

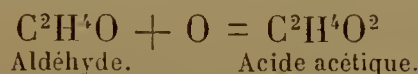


$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + Cl^2 = HCl + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3OCl}$$



$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + 3\,Cl^2 = 3\,HCl + \underset{\text{Chloral.}}{C^2HCl^3O}$$

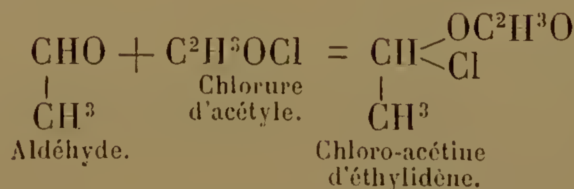
Les oxydants la convertissent facilement en acide acétique



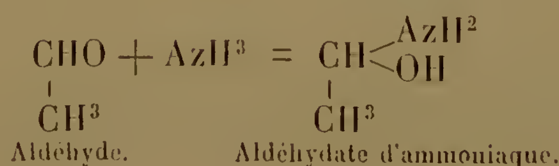
$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + O = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

Les acides, les anhydrides, les chlorures acides s'unissent avec l'aldéhyde en donnant les éthers du glycol éthylidénique dont la plupart sont stables.

Elle s'unit aussi avec l'ammoniaque, les ammoniaques composées, l'hydroxylamine, les hydrazines en donnant les amines de ce même glycol

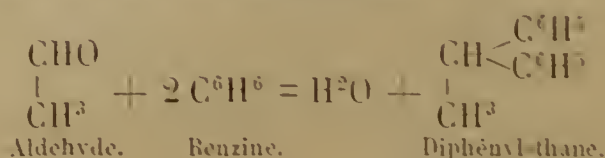


$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{\begin{matrix}CHO\\|\\CH^3\end{matrix}} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3OCl} = \underset{\text{Chloro-acétine d'éthylidène.}}{\begin{matrix}CH{<}^{OC^2H^3O}_{Cl}\\|\\CH^3\end{matrix}}$$



$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{\begin{matrix}CHO\\|\\CH^3\end{matrix}} + AzH^3 = \underset{\text{Aldéhydate d'ammoniaque.}}{\begin{matrix}CH{<}^{AzH^2}_{OH}\\|\\CH^3\end{matrix}}$$

Les hydrocarbures aromatiques réagissent sur l'aldéhyde en présence d'acide sulfurique ; il s'élimine de l'eau, et il se forme un hydrocarbure dérivé de l'éthylidène



$$\begin{matrix} CHO \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + 2\,C^6H^6 = H^2O + \begin{matrix} CH{<}^{C^6H^5}_{C^6H^5} \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Aldéhyde. Benzine. Diphényléthane.

Les phénols donnent une réaction analogue.

Les réactions suivantes permettent jusqu'à un certain point de caractériser l'aldéhyde :

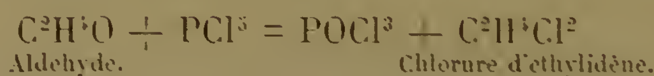
α. Elle réduit la liqueur cupropotassique ; avec le nitrate d'argent ammoniacal, on obtient un beau miroir d'argent métallique.

β. Elle se combine avec le bisulfite de sodium en donnant une combinaison cristalline, peu soluble dans l'eau, décomposée par les alcalis.

γ. Elle fournit un précipité cristallin d'aldéhydate d'ammoniaque avec l'éther ammoniacal.

CHLORURE D'ÉTHYLIDÈNE CH^3-CHCl^2.

376. — Le perchlorure de phosphore réagit vivement sur l'aldéhyde

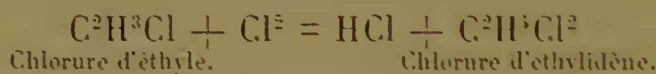


$$C^2H^4O + PCl^5 = POCl^3 + C^2H^4Cl^2$$

Aldéhyde. Chlorure d'éthylidène.

On ajoute de l'eau chaude au produit de la réaction pour décomposer l'oxychlorure de phosphore ; il se sépare une couche huileuse plus dense que l'eau : on la sépare, on la sèche sur le chlorure de calcium, et on la rectifie.

Il prend également naissance par l'action du chlore sur le chlorure d'éthyle



$$C^2H^5Cl + Cl^2 = HCl + C^2H^4Cl^2$$

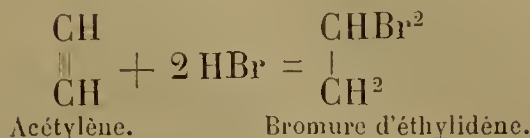
Chlorure d'éthyle. Chlorure d'éthylidène.

C'est un liquide incolore, d'odeur éthérée ; il bout à 58°,5. Sa densité à 0° est 1,198. Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et l'éther.

BROMURE D'ÉTHYLIDÈNE CH^3-CHBr^2

377. — On peut le préparer comme le chlorure, mais on l'ob-

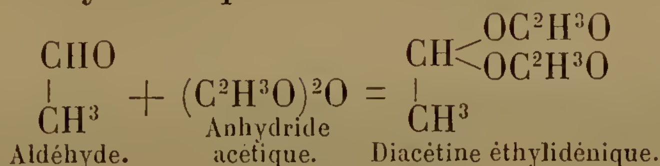
tient encore par union directe de l'acétylène et de l'acide bromhydrique



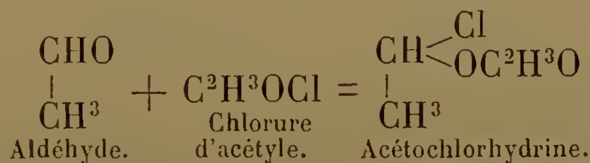
C'est un liquide incolore, très lourd, insoluble dans l'eau et l'alcool, bouillant à 114°. L'*iodure d'éthylidène* CH^3-CHI^2, se prépare comme le bromure. C'est un liquide incolore, devenant rapidement brun avec mise en liberté d'iode, bouillant à 180°. Sa densité à 0° est 2,84.

ACÉTATE D'ÉTHYLIDÈNE $CH^3-CH(OC^2H^3O)^2$.

378. — L'anhydride acétique s'unit avec l'aldéhyde quand on les chauffe ensemble à 200°. Le contenu des tubes, versé dans l'eau, laisse déposer une couche insoluble formée principalement par la diacétine éthylidénique



C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, bouillant à 169°. Le chlorure d'acétyle fournit de même l'acétochlorhydrine d'éthylidène



liquide fumant à l'air, bouillant à 124° et que l'eau décompose en acide chlorhydrique et acide acétique.

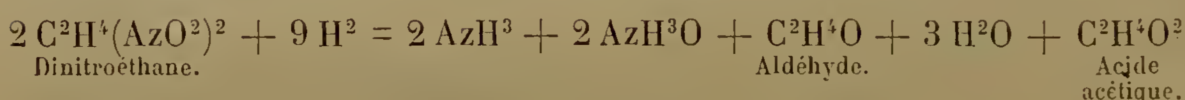
DINITROÉTHANE $CH^3CH(AzO^2)^2$.

379. — Le brome réagit sur une solution potassique de nitroéthane en donnant un composé bromé. L'addition d'un acide le sépare sous forme d'une huile lourde que l'on sépare. C'est le *bromonitréthane* $CH^3CHBrAzO^2$, liquide incolore, bouillant à 146°, facilement soluble dans les alcalis en formant de véritables sels où un atome de métal remplace l'atome d'hydrogène du groupe CH. Le sel de potassium aura donc pour formule CH^3-$CKBr(AzO^2)$.

Le bromonitréthane réagit sur le nitrite de sodium en présence

de potasse, en donnant le *dinitroéthane*. Voici comment il convient d'opérer. On mélange une solution de 30 grammes de bromonitréthane dans 60 grammes d'alcool avec une solution de 17 grammes de nitrite de potassium dans 60 grammes d'eau ; puis on ajoute peu à peu 10 grammes de potasse dissous dans 50 grammes d'alcool, et l'on refroidit dans la glace. Au bout de quelques heures, il s'est séparé des cristaux de dinitroéthane-potassium contenant du bromure de potassium. On les essore, on les lave à l'alcool et à l'éther, puis on les dissout dans l'acide sulfurique étendu, et l'on épuise le liquide par l'éther, qui ne dissout que le dinitroéthane.

C'est un liquide incolore, assez soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il bout à 185-186°. Sa densité est 1,35 à 23°. L'étain et l'acide chlorhydrique le transforment en ammoniaque, hydroxylamine, aldéhyde et acide acétique



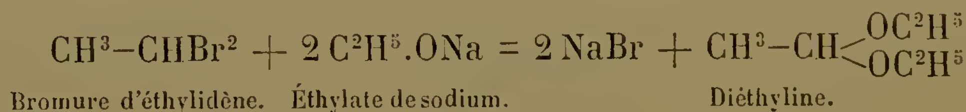
$$\underset{\text{Dinitroéthane.}}{2\,C^2H^4(AzO^2)^2} + 9\,H^2 = 2\,AzH^3 + 2\,AzH^3O + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + 3\,H^2O + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

Le dinitroéthane se dissout facilement dans les alcalis avec lesquels il forme des sels bien cristallisés et qui font la double réaction avec les autres sels métalliques. La plupart de ces sels sont explosifs.



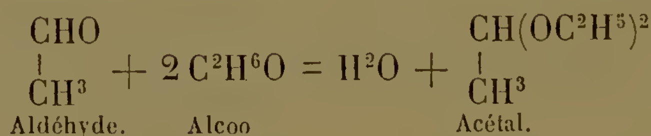
ACÉTAL $CH^3-CH{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}$

380. — Le bromure d'éthylidène réagit sur l'éthylate de sodium, les atomes de brome étant remplacés par des oxéthyles



$$\underset{\text{Bromure d'éthylidène.}}{CH^3-CHBr^2} + \underset{\text{Éthylate de sodium.}}{2\,C^2H^5.ONa} = 2\,NaBr + \underset{\text{Diéthyline.}}{CH^3-CH{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}}$$

Ce composé n'est autre que l'*acétal* que l'on rencontre en petite quantité dans les résidus de la préparation de l'aldéhyde. Il y provient de l'union de l'aldéhyde et de l'alcool



$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{\begin{array}{c}CHO\\ |\\ CH^3\end{array}} + \underset{\text{Alcoo}}{2\,C^2H^6O} = H^2O + \underset{\text{Acétal.}}{\begin{array}{c}CH(OC^2H^5)^2\\ |\\ CH^3\end{array}}$$

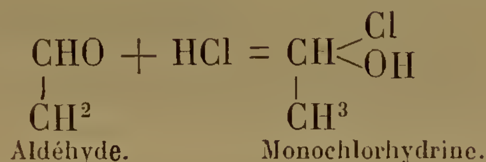
C'est un liquide incolore, bouillant à 104°, soluble dans 18 parties d'eau. Les acides le dédoublent en aldéhyde et éthers de l'alcool ordinaire.

L'*acétal méthylique* $CH^3—CH\begin{smallmatrix}OCH^3\\OCH^3\end{smallmatrix}$ s'obtient de même par l'action du bromure d'éthylidène sur le méthylate de sodium. On le rencontre en petite quantité dans l'esprit de bois brut. C'est un liquide incolore bouillant à 64°.

Tous les composés qui précèdent peuvent être envisagés comme des éthers bisubstitués du glycol éthylidénique $CH^3—CH\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}$. Nous allons en décrire maintenant quelques dérivés monosubstitués.

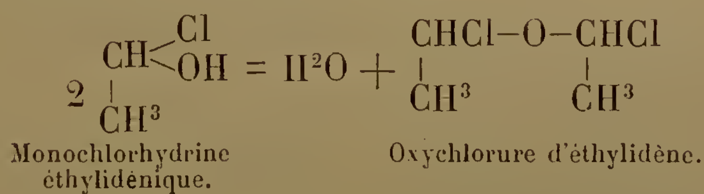
MONOCHLORHYDRINE ÉTHYLIDÉNIQUE $CH^3—CH\begin{smallmatrix}OH\\Cl\end{smallmatrix}$

381. — Ce composé se forme lorsque l'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans de l'aldéhyde fortement refroidie



$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{\begin{matrix}CHO\\|\\CH^2\end{matrix}} + HCl = \underset{\text{Monochlorhydrine.}}{\begin{matrix}CH\begin{smallmatrix}Cl\\OH\end{smallmatrix}\\|\\CH^3\end{matrix}}$$

C'est un liquide incolore, bouillant à 25° sous une pression de 10^{mm} de mercure, et qui se déshydrate avec la plus grande facilité en donnant l'oxychlorure d'éthylidène



$$2\underset{\text{Monochlorhydrine éthylidénique.}}{\begin{matrix}CH\begin{smallmatrix}Cl\\OH\end{smallmatrix}\\|\\CH^3\end{matrix}} = H^2O + \underset{\text{Oxychlorure d'éthylidène.}}{\begin{matrix}CHCl-O-CHCl\\|\qquad\qquad|\\CH^3\qquad CH^3\end{matrix}}$$

Ce dernier composé est un liquide bouillant à 116°, qui est en réalité de l'éther dont deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux de chlore. Il est isomérique avec l'éther bichloré que nous avons décrit plus haut § 339.

ACIDE ÉTHYLIDÈNE SULFUREUX $C^2H^4\begin{smallmatrix}OH\\SO^3H\end{smallmatrix}$

382. — L'aldéhyde s'unit facilement avec le sulfite acide de sodium, en donnant un composé cristallisé peu soluble dans l'eau



$$C^2H^4O + SO^3NaH = C^2H^4\begin{smallmatrix}OH\\SO^3Na\end{smallmatrix}$$

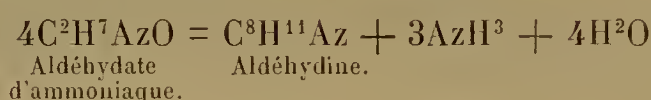
qui est le sel de sodium de l'acide éthylidène sulfureux. L'acide libre ne peut être isolé, il se décompose immédiatement en acide sulfureux et aldéhyde. Le sel de sodium est également décom-

posé par les alcalis et les carbonates alcalins avec formation d'un sulfite neutre et d'aldéhyde.

ALDÉHYDATE D'AMMONIAQUE $CH^3-CH<^{OH}_{AzH^2}$

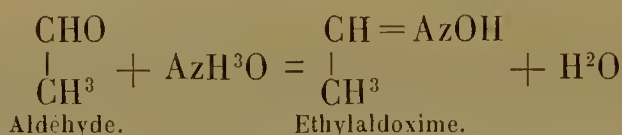
383. — L'ammoniaque s'unit en solution éthérée avec l'aldéhyde. Il se dépose de beaux cristaux rhomboédriques très brillants, fusibles à 70-80°, très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. Les acides dilués le décomposent en régénérant l'aldéhyde.

Lorsque l'on le chauffe, il se décompose et donne une base appartenant à la série pyridique, l'*aldéhydine*



$$\underset{\text{Aldéhydate d'ammoniaque.}}{4C^2H^7AzO} = \underset{\text{Aldéhydine.}}{C^8H^{11}Az} + 3AzH^3 + 4H^2O$$

Lorsque l'on abandonne pendant quelque temps de l'aldéhyde avec une solution aqueuse d'hydroxylamine, les deux corps s'unissent avec élimination d'eau

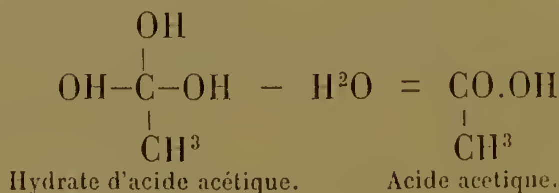


$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{\begin{matrix}CHO\\ |\\ CH^3\end{matrix}} + AzH^3O = \underset{\text{Ethylaldoxime.}}{\begin{matrix}CH=AzOH\\ |\\ CH^3\end{matrix}} + H^2O$$

On épuise par l'éther qui abandonne l'*éthylaldoxime*, puis on le rectifie. C'est un liquide incolore, bouillant à 114-115°, soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se dissout dans les alcalis, vis-à-vis desquels il se comporte comme un acide ; il ne s'unit pas aux acides, qui le décomposent en régénérant un sel d'hydroxylamine.

ACIDE ACÉTIQUE $\begin{matrix}CO.OH\\ |\\ CH^3\end{matrix}$

384. — On peut envisager l'acide acétique comme l'anhydride d'un alcool triatomique

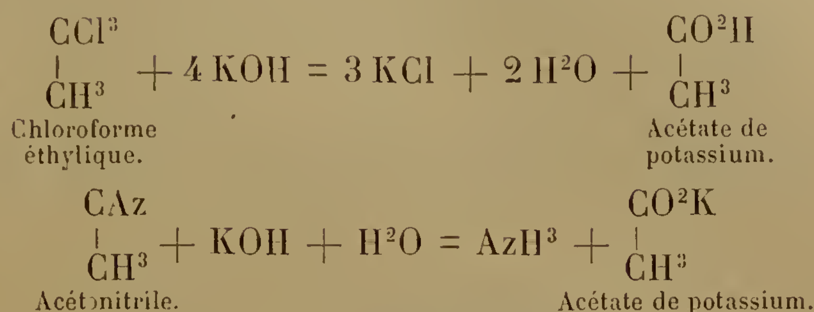


$$\underset{\text{Hydrate d'acide acétique.}}{\begin{matrix} & OH & \\ & | & \\ OH- & C & -OH\\ & | & \\ & CH^3 & \end{matrix}} - H^2O = \underset{\text{Acide acétique.}}{\begin{matrix}CO.OH\\ |\\ CH^3\end{matrix}}$$

dérivant de l'éthane par substitution de trois atomes d'hydrogène par trois oxhydriles. Nous lui rattacherons donc tous les dérivés trisubstitués de l'éthane dans un même groupe CH^3.

L'acide acétique est en effet le terme ultime de l'hydratation

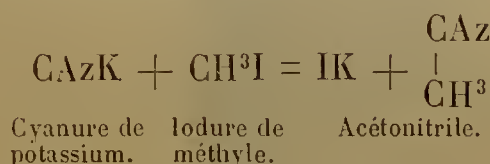
des composés de ce groupe, tels que le chloroforme éthylique et l'acétonitrile



$$\underset{\text{Chloroforme éthylique.}}{\overset{CCl^3}{\underset{CH^3}{|}}} + 4\,KOH = 3\,KCl + 2\,H^2O + \underset{\text{Acétate de potassium.}}{\overset{CO^2H}{\underset{CH^3}{|}}}$$

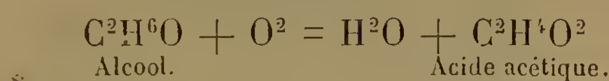
$$\underset{\text{Acétonitrile.}}{\overset{CAz}{\underset{CH^3}{|}}} + KOH + H^2O = AzH^3 + \underset{\text{Acétate de potassium.}}{\overset{CO^2K}{\underset{CH^3}{|}}}$$

Comme ce dernier composé peut être obtenu par l'action du cyanure de potassium sur l'iodure de méthyle, ce procédé nous permet d'effectuer la synthèse totale de l'acide acétique



$$\underset{\text{Cyanure de potassium.}}{CAzK} + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{CH^3I} = IK + \underset{\text{Acétonitrile.}}{\overset{CAz}{\underset{CH^3}{|}}}$$

L'acide acétique se produit par l'oxydation de l'alcool et de l'aldéhyde



$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + O^2 = H^2O + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

et cette oxydation peut se produire, soit sous l'influence de la mousse de platine et de l'air, soit par l'action d'un champignon, le *mycoderma aceti*.

Celui-ci est *aérobie*, c'est-à-dire qu'il a besoin du concours de l'air pour vivre et accomplir sa fonction. Il se développe à la surface des liquides alcooliques, dont il transforme peu à peu l'alcool en acide acétique. Son développement est arrêté par une teneur trop grande du liquide soit en alcool, soit en acide acétique.

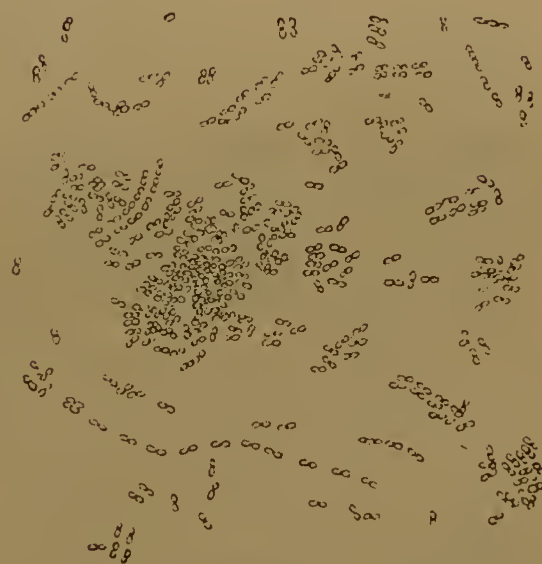


Fig. 47. — Mycoderma aceti.

Enfin l'acide acétique se produit dans un grand nombre d'oxydations et de distillations sèches. C'est notamment par distillation sèche du bois que l'on le prépare habituellement.

385. — On prépare l'acide acétique étendu, connu sous le nom de vinaigre, au moyen de diverses liqueurs spiritueuses telles que le vin, le cidre, les moûts de grains fermentés. On dis-

pose dans un tonneau placé debout du vin aigri, et l'on ajoute une certaine quantité de liquide provenant d'une opération antérieure contenant du mycoderma, et que l'on appelle pour cette raison la *mère du vinaigre*. Le fond supérieur du tonneau est percé de trous pour permettre l'accès de l'air. Enfin ce tonneau est placé dans une pièce dont la température est de 25 à 30°.

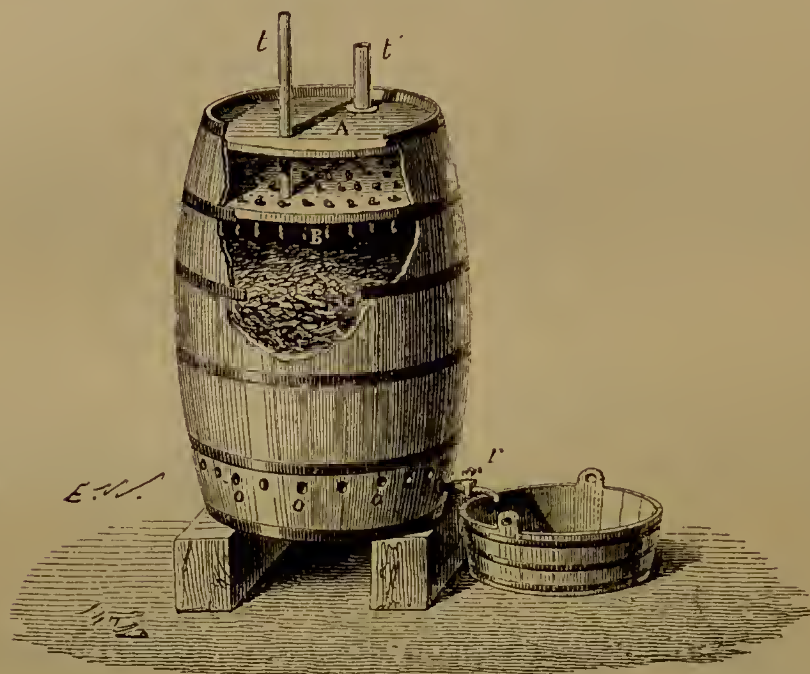


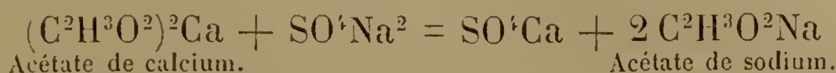
Fig. 48. — Tonneau à vinaigre.

Au bout de quinze jours, on soutire la moitié du vinaigre et l'on ajoute un égal volume de vin. La fabrication peut alors se continuer sans interruption.

On active beaucoup la rapidité de l'acétification en augmentant la surface au contact de l'air, et l'on peut transformer d'une façon presque immédiate l'alcool en vinaigre, en faisait couler cet alcool à 20° sur des copeaux de hètre imprégnés de mycoderma (fig. 48). L'alcool coule goutte à goutte le long des cordes B, et l'air peut circuler dans le tonneau grâce aux ouvertures inférieures O. La moitié au moins de l'alcool est transformée pendant le passage dans le tonneau. On complète l'acétification du liquide en le faisant encore passer deux fois dans des tonneaux analogues.

386. — L'acide acétique se prépare habituellement par la distillation du bois, qui fournit en même temps l'esprit de bois. Nous avons vu que les produits aqueux de cette distillation, saturés par

le carbonate de calcium, fournissent l'acétate de calcium, (§ 195.) Cet acétate est décomposé par le sulfate de sodium



$$(C^2H^3O^2)^2Ca + SO^4Na^2 = SO^4Ca + 2\,C^2H^3O^2Na$$

Acétate de calcium. Acétate de sodium.

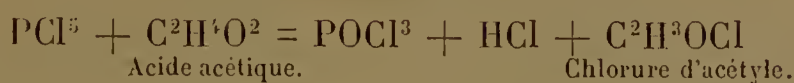
et l'acétate de sodium, filtré pour le séparer du sulfate de calcium est évaporé et cristallisé à deux reprises. Il renferme encore une certaine quantité de matières goudronneuses dont on ne peut le purifier par cristallisation. On le torréfie alors dans des bassines en fonte, à une température de 300°. Le sel fond et le goudron se décompose. On le projette dans l'eau, où il se dissout ; on filtre et on le laisse cristalliser. L'acétate ainsi obtenu est incolore. On le décompose par le tiers de son poids d'acide sulfurique et on distille avec un peu de bichromate de potassium. On obtient ainsi un acide marquant 8° à l'aréomètre Baumé et renfermant environ 40 p. 100 d'acide acétique.

Pour l'obtenir exempt d'eau, on le rectifie et on le soumet à des cristallisations répétées. Il est anhydre lorsqu'il fond vers + 16°.

387. — L'acide acétique est un liquide incolore, solide au-dessous de 16°, ayant une odeur et une saveur bien connues; il attaque la peau comme les acides minéraux. Il bout à + 120°; sa vapeur est combustible. Sa densité à 0° est 1,063; il marque alors + 11° à l'aréomètre. Il est soluble dans l'eau en toutes proportions, et le mélange éprouve une contraction, indice d'une combinaison avec l'eau, qui correspondrait à la formule $C^2H^4O^2,H^2O$, c'est-à-dire à la carbérine de l'acide acétique (§ 384.)

L'acide acétique forme avec les bases des sels bien définis, où il joue le rôle d'acide monobasique.

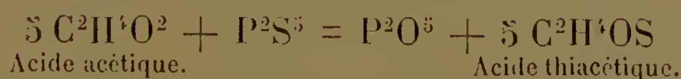
Le perchlorure de phosphore le transforme en un chlorure



$$PCl^5 + C^2H^4O^2 = POCl^3 + HCl + C^2H^3OCl$$

Acide acétique. Chlorure d'acétyle.

Les sulfures de phosphore le convertissent en acide thiocaétique



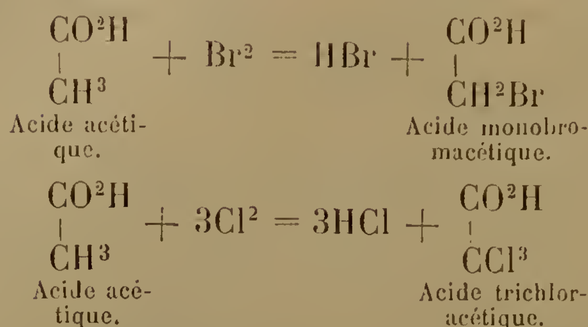
$$5\,C^2H^4O^2 + P^2S^5 = P^2O^5 + 5\,C^2H^4OS$$

Acide acétique. Acide thiacétique.

Il se décompose lorsque l'on le fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge en donnant du charbon, du gaz des marais, de l'acétone, etc.

Le chlore et le brome attaquent l'acide acétique en se

substituant aux atomes d'hydrogène du groupe CH^3 (Dumas)

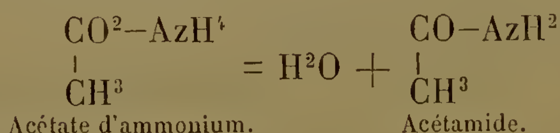


388. — L'acide acétique donne une coloration rouge intense avec les sels ferriques, et cette coloration se détruit quand on ajoute de l'acide chlorhydrique. Chauffé, après neutralisation, avec l'acide arsénieux, il donne des vapeurs de cacodyle. Ces deux réactions servent habituellement à caractériser l'acide acétique.

L'acide acétique a de nombreux usages. A l'état de vinaigre, on l'emploie comme condiment ou comme moyen de conserver des fruits et des légumes. Il entre comme dissolvant dans les vinaigres médicinaux. L'industrie en utilise de grandes quantités pour la préparation des acétates, pour la préparation de l'aniline, etc.

ACÉTATE D'AMMONIUM $C^2H^3(AzH^4)O^2$

389. — L'acétate d'ammonium s'obtient en saturant de gaz ammoniac l'acide acétique cristallisable. C'est une masse cristalline incolore, déliquescente, soluble dans l'eau et l'alcool. Lorsque l'on cherche à le distiller, il se décompose et donne de l'ammoniaque, de l'acétamide, et de l'acide acétique



L'acétate d'ammoniaque est employé en médecine.

ACÉTATES DE POTASSIUM.

390. — Il existe un acétate neutre et un acétate acide de potassium. Ce dernier est peu stable et se dissocie quand on le dissout dans l'eau.

L'*acétate neutre* $C^2H^3O^2K$ s'obtient en saturant l'acide acétique par du carbonate de potassium, et concentrant la liqueur. Il se dépose en fines aiguilles anhydres. Il fond à 292° et se prend par

refroidissement en une masse cristalline. Il est déliquescent et très soluble dans l'alcool. A l'ébullition 10 parties de sel se dissolvent dans 1 partie d'eau, et cette solution bout à 170°.

L'*acétate acide* $C^2H^3O^2K, C^2H^4O^2$ s'obtient en concentrant une solution d'acétate neutre dans l'acide acétique cristallisable. Il cristallise en lamelles fusibles à 148°.

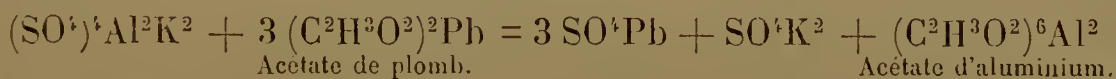
ACÉTATE DE SODIUM $C^2H^3O^2Na,3H^2O$.

391. — Ce sel, dont nous avons indiqué la préparation à propos de l'acide acétique, cristallise en prismes clinorhombiques fondant vers 90°, perdant leur eau de cristallisation dans l'air sec. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool.

L'*acétate d'argent* $C^2H^3O^2Ag$ s'obtient par double décomposition entre l'acétate de sodium et le nitrate d'argent. Il se forme un précipité volumineux que l'on essore à la trompe, et que l'on dissout dans une grande quantité d'eau bouillante. Il se dépose par refroidissement en longues aiguilles soyeuses, noircissant à la lumière. Ce sel est fréquemment employé dans les laboratoires pour transformer un chlorure organique en acétate.

ACÉTATE D'ALUMINIUM.

392. — On l'obtient par double décomposition entre l'acétate de plomb et l'alun



$$(SO^4)^4Al^2K^2 + 3\,\underset{\text{Acétate de plomb.}}{(C^2H^3O^2)^2Pb} = 3\,SO^4Pb + SO^4K^2 + \underset{\text{Acétate d'aluminium.}}{(C^2H^3O^2)^6Al^2}$$

Cet acétate d'aluminium se dissocie quand on y ajoute un grand excès d'eau en alumine gélatineuse et acide acétique. On utilise cette propriété pour l'imperméabilisation des étoffes, l'alumine qui se dépose sur les fibres les empêchant d'absorber l'eau.

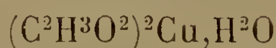
Dans l'impression des toiles, où on en emploie de grandes quantités, on a soin de maintenir un excès d'alun, de façon à laisser en solution le sulfate de potassium. Le produit brut est employé comme mordant, c'est-à-dire pour fixer les couleurs sur les tissus de toile.

On utilise également pour cet usage l'acétate de fer que l'on obtient en laissant pendant plusieurs mois des rognures de fer dans de l'acide acétique étendu. Cette solution, qui est rouge foncé, est souvent désignée sous le nom de *liqueur de ferraille*. Les acétates d'alumine et de fer sont incristallisables.

ACÉTATES DE CUIVRE.

393. — Il existe deux acétates de cuivre : un sel neutre et un sel basique.

Le sel neutre, souvent désigné sous les noms de *cristaux de Vénus*, *verdet cristallisé*, s'obtient en dissolvant l'acétate basique dans l'acide acétique, ou en mêlant des solutions chaudes d'acétate de sodium et de sulfate de cuivre. Par refroidissement, il se dépose de beaux cristaux d'acétate de cuivre



$$(C^2H^3O^2)^2Cu,H^2O$$

Il cristallise en prismes clinorhombiques vert-bleuâtres peu solubles dans l'eau froide et l'alcool, très solubles dans l'eau bouillante. La solution se décompose à l'ébullition, et laisse déposer de l'acétate basique.

Lorsqu'on le calcine dans une cornue, il reste du cuivre métallique et il se dégage un liquide très acide formé principalement d'acide acétique et d'acétone, coloré en vert par un peu d'acétate de cuivre, qui était autrefois employé sous le nom de *vinaigre radical*.

L'acétate basique $(C^2H^3O^2)^2Cu, Cu\,O^2H^2, 5H^2O$, fréquemment désigné sous le nom de *Verdet de Montpellier* se prépare en grand dans le midi de la France en disposant de minces couches de marc de raisin sur des lames de cuivre et abandonnant le tout à l'obscurité dans des caves. Au bout de quelque temps, le sucre contenu dans le marc de raisin s'est converti en acide acétique, et a attaqué les lames de cuivre. On détache la couche de vert-de-gris formé et on la pétrit en boules.

Lorsque l'on fait bouillir une solution d'acétate neutre de cuivre, il se précipite un sel basique, amorphe, gris bleuâtre, ayant pour formule $(C^2H^3O^2)^2Cu, 2CuH^2O^2$, qui existe aussi en petite quantité dans le verdet.

Ces acétates de cuivre sont employés dans la peinture; ils servent aussi à la fabrication du *vert de Schweinfürt* $(C^2H^3O^2Cu\,AsO)^2$, qui est un acéto-arsénite de cuivre. On obtient ce dernier en faisant bouillir une solution de 4 parties d'acide arsénieux dans 50 parties d'eau avec 5 parties de verdet. Il se précipite une poudre insoluble dans l'eau, et qui est d'un beau vert.

ACÉTATES DE PLOMB.

394. — L'acétate de plomb neutre, ou *sel de Saturne* s'obtient en saturant de l'acide acétique avec de la litharge et évaporant la solution. Il se dépose en prismes clinorhombiques brillants, renfermant $(C^2H^3O^2)^2Pb,3H^2O$, qui s'effleurissent à l'air. Il a une saveur astringente et sucrée qui lui a valu autrefois le nom de *sucre de Saturne*. Il se dissout dans la moitié de son poids d'eau bouillante.

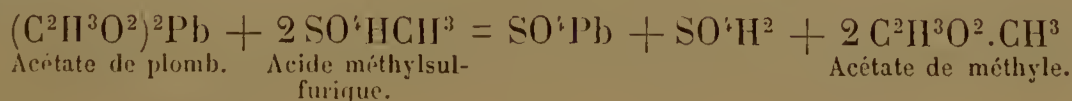
Il fond à 75° dans son eau de cristallisation, qu'il perd peu après, et se décompose à 300°, en laissant un résidu de plomb métallique très oxydable lorsqu'il n'a pas été fondu.

L'acétate neutre de plomb peut dissoudre de la litharge en donnant des acétates basiques, alcalins au papier de tournesol. Ces composés ont à peine un aspect cristallin, et leur existence, en tant qu'espèces chimiques, n'est pas bien démontrée. On distingue généralement un acétate bibasique $(C^2H^3O^2)^2Pb, PbO$, un acétate tribasique $(C^2H^3O^2)^2Pb, 2PbO$, et un acétate sexbasique $(C^2H^3O^2)^2Pb,5PbO,H^2O$. Leur solution constitue le sous-acétate de plomb.

Les acétates de plomb sont employés en médecine. Leur solution précipite par l'eau de source ou de puits qui renferme des chlorures et des sulfates, en donnant une solution laiteuse connue sous le nom d'*eau blanche;* mais leurs principaux usages consiste dans les préparations de la céruse et de l'acétate d'aluminium.

ACÉTATE DE MÉTHYLE $C^2H^3O^2.CH^3$.

395. — On prépare cet éther en introduisant dans une cornue 15 parties d'acétate de plomb, et y versant un mélange de 3 parties d'esprit de bois et de 5 parties d'acide sulfurique



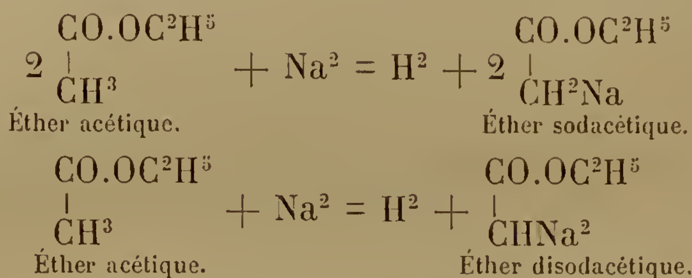
$$\underset{\text{Acétate de plomb.}}{(C^2H^3O^2)^2Pb} + \underset{\text{Acide méthylsulfurique.}}{2\,SO^4HCH^3} = SO^4Pb + SO^4H^2 + \underset{\text{Acétate de méthyle.}}{2\,C^2H^3O^2.CH^3}$$

On chauffe doucement le mélange et il distille un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à 55°, qui est l'acétate de méthyle.

Le sodium l'attaque et se substitue à l'hydrogène, comme nous l'indiquons plus loin pour l'acétate d'éthyle.

ACÉTATE D'ÉTHYLE $C^2H^3O^2C^2H^5$.

396. — Ce composé important s'obtient en distillant 10 parties d'acétate de sodium avec un mélange de 15 parties d'acide sulfurique et 6 parties d'alcool. C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à 77°, peu soluble dans l'eau. Le sodium l'attaque et déplace successivement deux atomes d'hydrogène



$$2\begin{matrix}CO.OC^2H^5\\|\\CH^3\end{matrix} + Na^2 = H^2 + 2\begin{matrix}CO.OC^2H^5\\|\\CH^2Na\end{matrix}$$

Éther acétique. Éther sodacétique.

$$\begin{matrix}CO.OC^2H^5\\|\\CH^3\end{matrix} + Na^2 = H^2 + \begin{matrix}CO.OC^2H^5\\|\\CHNa^2\end{matrix}$$

Éther acétique. Éther disodacétique.

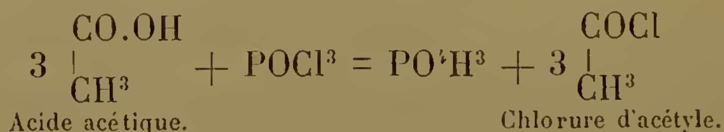
Ces composés réagissent facilement sur les chlorures alcooliques ou acides en remplaçant leur sodium par des groupes complexes.

L'éther acétique est fréquemment employé en chimie comme dissolvant, notamment dans la recherche de la fuchsine.

Signalons encore l'*acétate d'amyle* (de l'alcool de fermentation) qui bout à 140° et que son odeur agréable fait employer, sous le nom d'essence de poires, pour aromatiser les bonbons anglais, et l'*acétate octylique normal* bouillant à 206°, qui constitue l'essence des fruits de l'*Heracleum spondylium*

CHLORURE D'ACÉTYLE $\begin{matrix}CO.Cl\\|\\CH^3\end{matrix}$

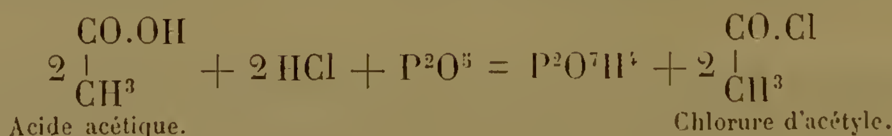
397. — Le perchlorure et l'oxychlorure de phosphore réagissent vivement sur les acétates et l'acide acétique dont ils remplacent l'oxhydrile par du chlore



$$3\begin{matrix}CO.OH\\|\\CH^3\end{matrix} + POCl^3 = PO^4H^3 + 3\begin{matrix}COCl\\|\\CH^3\end{matrix}$$

Acide acétique. Chlorure d'acétyle.

On obtient ce même corps en faisant réagir le gaz chlorhydrique sur l'acide acétique en présence d'anhydride phosphorique



$$2\begin{matrix}CO.OH\\|\\CH^3\end{matrix} + 2\,HCl + P^2O^5 = P^2O^7H^4 + 2\begin{matrix}CO.Cl\\|\\CH^3\end{matrix}$$

Acide acétique. Chlorure d'acétyle.

Pour le préparer, on introduit peu à peu 8 parties d'acétate de sodium fondu et pulvérisé, dans un ballon où l'on a mis

5 parties d'oxychlorure de phosphore, et que l'on refroidit dans la glace. Quand tout est introduit, on laisse le mélange se réchauffer, on distille, et on recueille ce qui passe entre 55 et 60° (Gerhardt).

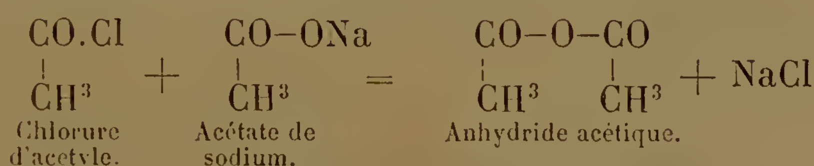
Le chlorure d'acétyle est un liquide incolore, mobile, ayant une odeur piquante, bouillant à 55°. Sa densité à 0° est 1,1305. Il tombe au fond de l'eau, qui le décompose rapidement en acides acétique et chlorhydrique. Le chlore l'attaque facilement et donne les chlorures des acides acétiques chlorés.

BROMURE D'ACÉTYLE C^2H^3OBr.

398. — Il prend naissance de même par l'action du bromure de phosphore sur l'acide acétique. C'est un liquide incolore, fumant à l'air, bouillant à 81°. L'eau le décompose rapidement. *L'iodure d'acétyle*, C^2H^3OI, s'obtient de même et possède des propriétés analogues. Il bout à 108°.

ANHYDRIDE ACÉTIQUE $(C^2H^3O)^2O$.

399. — Ce composé important a été découvert par Gerhardt en 1852. Il est à l'acide acétique ce que l'éther est à l'alcool; mais on ne l'obtient pas par déshydratation directe de l'acide acétique; on le prépare en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'acétate de sodium sec

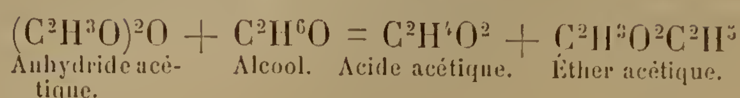


Pour le préparer, on introduit dans une cornue tubulée 3 parties d'acétate de sodium fondu et pulvérisé, on ajoute 1 partie d'oxychlorure de phosphore, et l'on fait bouillir une heure au réfrigérant ascendant. Il se forme d'abord du chlorure d'acétyle qui réagit sur l'excès d'acétate de sodium. Ensuite on distille et on rectifie.

L'anhydride acétique est un liquide incolore, mobile, d'une odeur pénétrante.

Il bout à + 138°. Sa densité à 0° est 1,0969. Il est insoluble dans l'eau, qui le décompose rapidement en donnant de l'acide

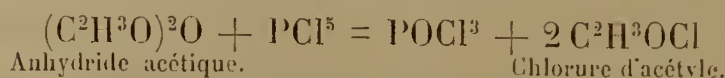
acétique. L'alcool le convertit immédiatement en éther acétique



$$(C^2H^3O)^2O + C^2H^6O = C^2H^4O^2 + C^2H^3O^2C^2H^5$$

Anhydride acétique. — Alcool. — Acide acétique. — Éther acétique.

Le perchlorure de phosphore le décompose en donnant du chlorure d'acétyle et de l'oxychlorure de phosphore



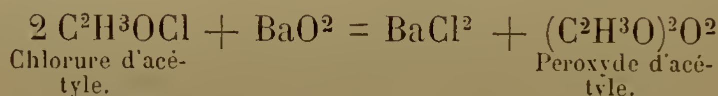
$$(C^2H^3O)^2O + PCl^5 = POCl^3 + 2\,C^2H^3OCl$$

Anhydride acétique. — Chlorure d'acétyle.

Le sulfure de phosphore le convertit en anhydride thiacétique $(C^2H^3O)^2S$, bouillant à 121°.

PEROXYDE D'ACÉTYLE $(C^2H^3O)^2O^2$.

400. — Ce corps singulier, comparable à l'eau oxygénée, a été découvert par Brodie. Il prend naissance par l'action du bioxyde de baryum sur l'anhydride acétique ou le chlorure d'acétyle



$$2\,C^2H^3OCl + BaO^2 = BaCl^2 + (C^2H^3O)^2O^2$$

Chlorure d'acétyle. — Peroxyde d'acétyle.

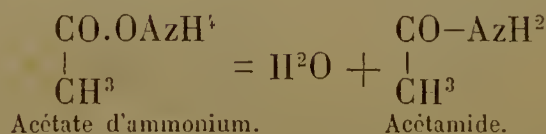
C'est un liquide visqueux, détonnant quand on le chauffe, soluble dans l'eau, décomposé par les alcalis. C'est un oxydant très énergique ; ainsi il décolore le sulfate d'indigo.

ACÉTAMIDE



$$\begin{matrix} CO-AzH^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

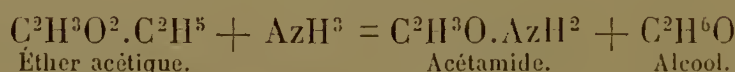
401. — L'acétamide prend naissance par distillation sèche de l'acétate d'ammoniaque



$$\begin{matrix} CO.OAzH^4 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} = H^2O + \begin{matrix} CO-AzH^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Acétate d'ammonium. — Acétamide.

On la prépare plus facilement en chauffant à 120° de l'éther acétique avec une solution aqueuse d'ammoniaque



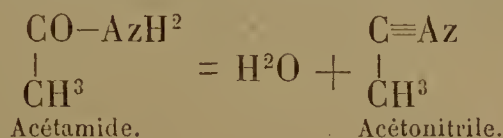
$$C^2H^3O^2.C^2H^5 + AzH^3 = C^2H^3O.AzH^2 + C^2H^6O$$

Éther acétique. — Acétamide. — Alcool.

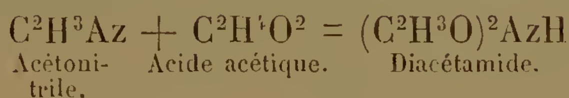
Le contenu des tubes est introduit dans une petite cornue et distillé. L'ammoniaque, l'eau et l'alcool passent les premiers, et, au dessus de 200°, l'acétamide distille et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Elle se présente en cristaux incolores, solubles dans l'eau et l'alcool, fusibles à 78°, bouillant

à 222°. Elle s'unit avec les acides en formant des sels que l'eau décompose. Elle donne de même certaines combinaisons instables avec les oxydes métalliques.

La potasse bouillante la transforme de nouveau en acide acétique et ammoniaque ; inversement l'anhydride phosphorique lui fait perdre les éléments de l'eau et la convertit en acétonitrile

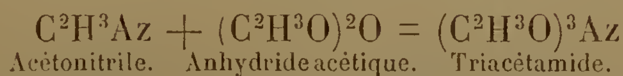


Lorsque l'on chauffe de l'acétonitrile avec de l'acide acétique concentré, les deux corps s'unissent et donnent la *diacétamide* $(C^2H^3O)^2AzH$ (A. Gautier)



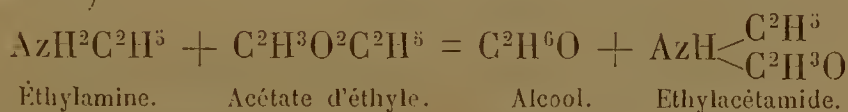
qui cristallise en primes incolores, fusibles à 59°, bouillant à 215°, très solubles dans l'eau.

On obtient de même la *triacétamide* $Az(C^2H^3O)^3$ en chauffant l'acétonitrile avec de l'anhydride acétique



Elle cristallise en primes incolores fusibles à 78°.

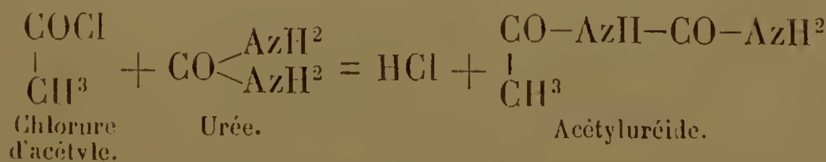
L'éthylamine réagit sur l'éther acétique en donnant une alcalamide (Wurtz)



L'éthylacétamide est un liquide incolore, bouillant à 205°. Sa densité est 0,942 à 4°.

ACÉTYLURÉIDE $CO-AzH-CO-AzH^2$ | CH^3

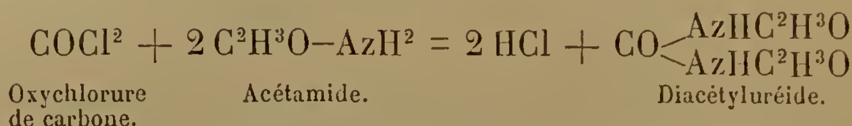
402. — Le chlorure d'acétyle et l'anhydride acétique réagissent sur l'urée



Le produit de la réaction est repris par l'eau, saturé par le carbonate de plomb, évaporé à siccité, et traité par l'alcool qui

ne dissout que l'acétyluréide. Elle cristallise en longues aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau bouillante et l'alcool. Elle fond à 112° et se décompose à une température plus élevée. Elle ne s'unit pas avec les acides comme l'urée.

La diacétyluréide s'obtient en petite quantité en même temps que la précédente. On l'obtient plus facilement en chauffant à 50° de l'oxychlorure de carbone avec de l'acétamide



$$COCl^2 + 2\,C^2H^3O{-}AzH^2 = 2\,HCl + CO{<}^{AzHC^2H^3O}_{AzHC^2H^3O}$$

Oxychlorure de carbone. — Acétamide. — Diacétyluréide.

Elle cristallise en aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau et l'alcool, fusibles et sublimables sans décomposition.

ACÉTONITRILE $\begin{matrix} CAz \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$

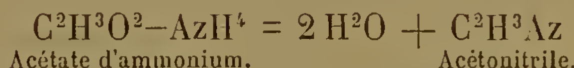
403. — Ce composé se produit lorsque l'on déshydrate l'acétamide ou l'acétate d'ammoniaque (Dumas, Malagutti et Leblanc)



$$C^2H^3O^2{-}AzH^4 = 2\,H^2O + C^2H^3Az$$

Acétate d'ammonium. — Acétonitrile.

On peut encore l'obtenir en distillant un mélange de méthylsulfate et de cyanure de potassium

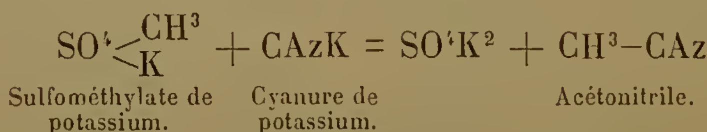


$$SO^4{<}^{CH^3}_{K} + CAzK = SO^4K^2 + CH^3{-}CAz$$

Sulfométhylate de potassium. — Cyanure de potassium. — Acétonitrile.

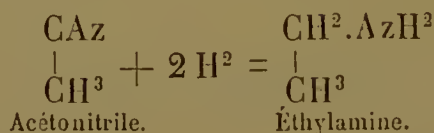
Ce mode de formation lui a également valu le nom de cyanure de méthyle.

C'est un liquide incolore, d'odeur désagréable, bouillant à 77°. Le zinc et l'acide sulfurique le convertissent en éthylamine (Mendius)



$$\begin{matrix} CAz \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + 2\,H^2 = \begin{matrix} CH^2.AzH^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

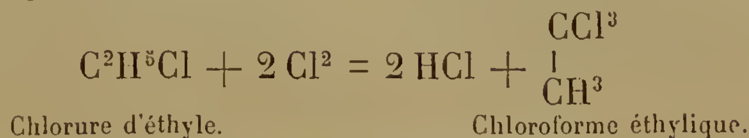
Acétonitrile. — Éthylamine.



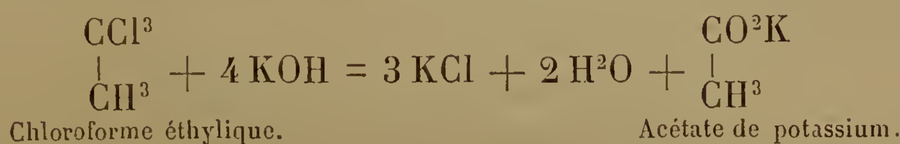
La potasse aqueuse le convertit à l'ébullition en acétate de potassium et ammoniaque.

CHLOROFORME ÉTHYLIQUE $CH^3—CCl^3$

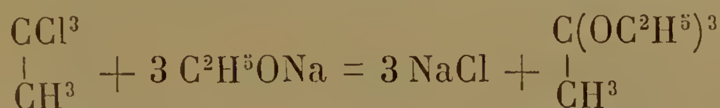
404. — On l'obtient en soumettant l'éthane ou le chlorure d'éthyle à l'action du chlore



C'est un liquide incolore, bouillant à 75°,5. Sa densité à 0° est 1,3465. La potasse le convertit en acétate



L'éthylate de sodium le transforme en carbérine triéthylique

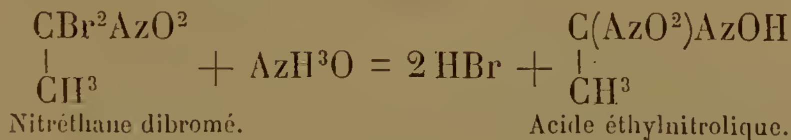


NITROÉTHANE DIBROMÉ $CH^3—CBr^2AzO^2$

On l'obtient en versant peu à peu un excès de brome dans du nitréthane dissous dans la potasse étendue. Il se sépare un liquide insoluble dans l'eau, que l'on sèche et l'on rectifie. C'est une huile limpide, très lourde, ayant l'odeur du chloroforme, bouillant à 165°. Ce composé est insoluble dans les alcalis.

ACIDE ÉTHYLNITROLIQUE $CH^3—C\begin{smallmatrix}\diagup AzO^2\\ \diagdown AzOH\end{smallmatrix}$

405. — Ce composé prend naissance quand on fait réagir une solution alcoolique d'hydroxylamine sur du dibromonitréthane

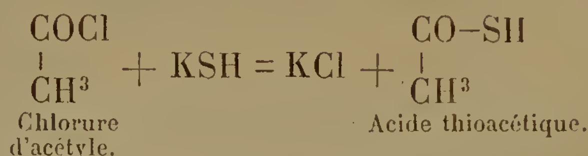


On peut encore le préparer en dissolvant le nitréthane dans la soude étendue, ajoutant un excès de nitrite de sodium, puis peu à peu de l'acide sulfurique jusqu'à ce que la couleur rouge ait disparu. Comme tout le nitroéthane n'est pas transformé, il est bon d'ajouter à plusieurs reprises de la soude, puis de saturer par l'acide sulfurique; Enfin, on épuise la solution acide par l'éther qui abandonne par évaporation l'acide éthylnitrolique en prismes jaunes à fluorescence bleue, facilement solubles dans l'eau.

l'alcool et l'éther. Il fond à 81° et se décompose tumultueusement, en azote, peroxyde d'azote et acide acétique. Il subit du reste peu à peu cette même décomposition à la température ordinaire. C'est un acide énergique, très soluble dans les alcalis. Ses sels sont rouges, mais tellement instables que l'on ne peut les isoler.



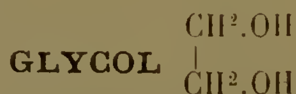
406. — Le chlorure d'acétyle donne de l'acide thioacétique avec le sulfhydrate de potassium



Ce même acide peut être obtenu plus simplement en chauffant ensemble 300 parties de pentasulfure de phosphore et 108 parties d'acide acétique, dans un appareil distillatoire. On éteint le feu dès que la réaction commence, et la chaleur dégagée est assez forte pour faire distiller tout l'acide thioacétique. On le rectifie ensuite plusieurs fois.

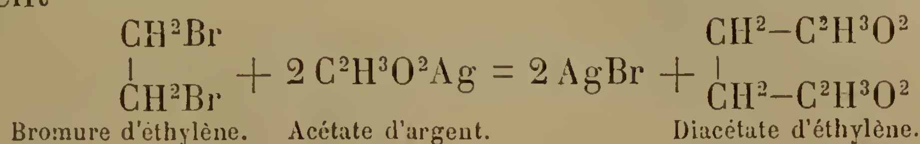
C'est un liquide incolore, d'odeur désagréable, bouillant à 93°. Sa densité à 10° est 1,07. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante et l'alcool. Il forme des sels bien définis. Le sel de potassium cristallise en aiguilles incolores. Celui de mercure est un précipité blanc qui ne tarde pas à noircir avec formation de sulfure de mercure.

Tous les composés à deux atomes de carbone que nous avons étudiés jusqu'à présent, se rattachaient à l'alcool, à l'aldéhyde, à l'acide acétique, c'est-à-dire qu'ils dérivaient de l'éthane par substitution de 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène de l'un des groupes CH^3. Ceux que nous allons étudier maintenant en dériveront au contraire par substitution d'hydrogène dans les deux groupes CH^3.

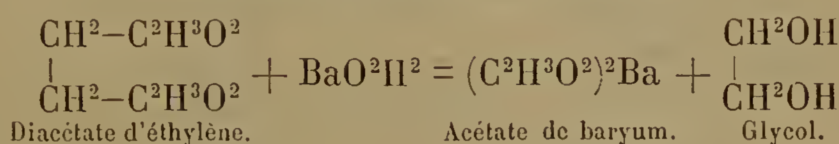


407. — Ce corps important est le type des alcools diatomiques. Il a été découvert par Wurtz en 1856 (*Ann. Chim. Phys.* (3). t. LV.

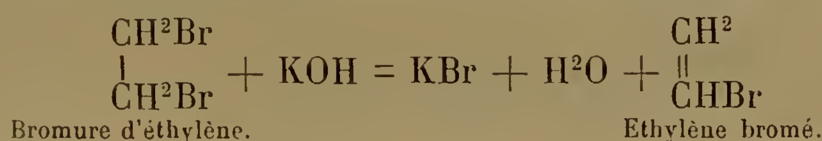
p. 400), qui l'obtenait en traitant le bromure d'éthylène par l'acétate d'argent



et décomposant l'éther diacétique par la baryte



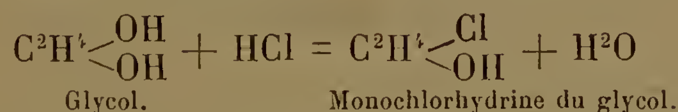
On peut remplacer dans cette préparation l'acétate d'argent par l'acétate de potassium, mais on ne pourrait décomposer le bromure d'éthylène par la potasse, car dans cette réaction il se forme presque uniquement un corps non saturé, l'éthylène bromé



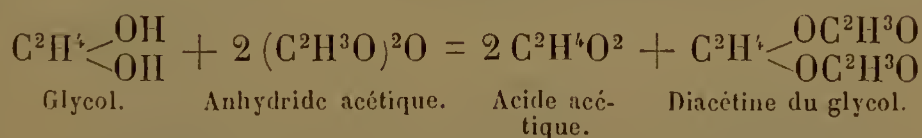
Pour le préparer, on chauffe au réfrigérant ascendant 188 grammes de bromure d'éthylène avec 138 grammes de carbonate de potassium et un litre d'eau. Au bout de 10 heures le bromure d'éthylène a disparu ; on évapore au bain-marie, et on reprend le résidu par l'alcool absolu qui ne dissout que le glycol. On distille l'alcool au bain-marie, et on fractionne le glycol.

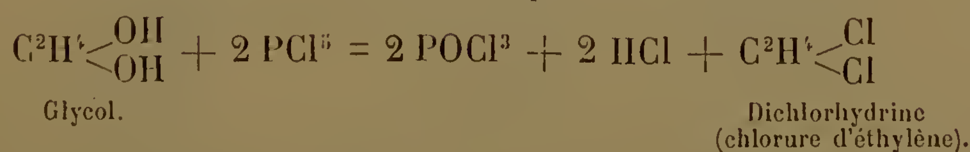
Le glycol est un liquide incolore, inodore, un peu épais, ayant une saveur à la fois alcoolique et sucrée. Il bout à 197°,5. Sa densité à 0° est 1,225. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther.

Les acides le transforment en éther monoacides



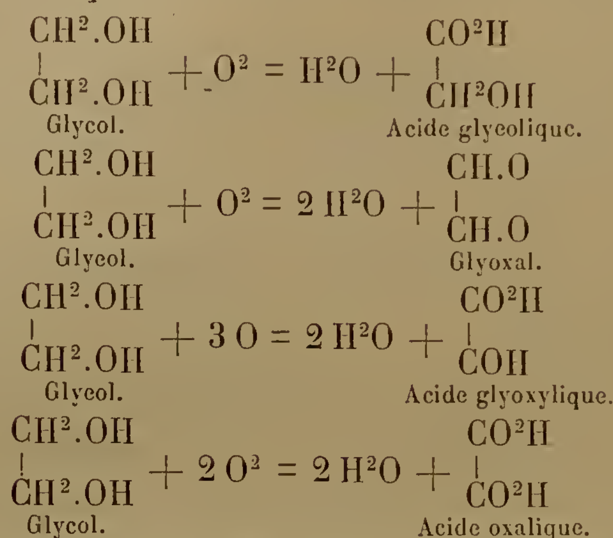
Les anhydrides et les chlorures acides le transforment en éthers diacides





L'oxydation lente au moyen de l'oxygène et du noir de platine,

ou au moyen de l'acide nitrique, transforme successivement les deux groupes alcooliques



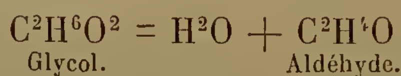
$$\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \\ \text{Glycol.} \end{matrix} + O^2 = H^2O + \begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CH^2OH \\ \text{Acide glycolique.} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \\ \text{Glycol.} \end{matrix} + O^2 = 2\,H^2O + \begin{matrix} CH.O \\ | \\ CH.O \\ \text{Glyoxal.} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \\ \text{Glycol.} \end{matrix} + 3\,O = 2\,H^2O + \begin{matrix} CO^2H \\ | \\ COH \\ \text{Acide glyoxylique.} \end{matrix}$$

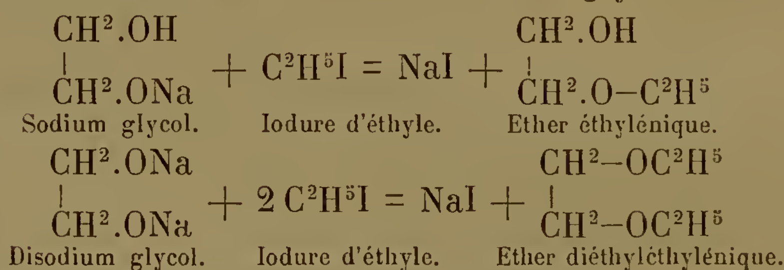
$$\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \\ \text{Glycol.} \end{matrix} + 2\,O^2 = 2\,H^2O + \begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CO^2H \\ \text{Acide oxalique.} \end{matrix}$$

Lorsque l'on chauffe le glycol en tubes scellés à 200°, il se transforme au aldéhyde



$$\underset{\text{Glycol.}}{C^2H^6O^2} = H^2O + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O}$$

Le sodium attaque le glycol et y remplace un ou deux atomes d'hydrogène, et ces composés, traités pas l'iodure d'éthyle, donnent des éthers mixtes de l'alcool et du glycol

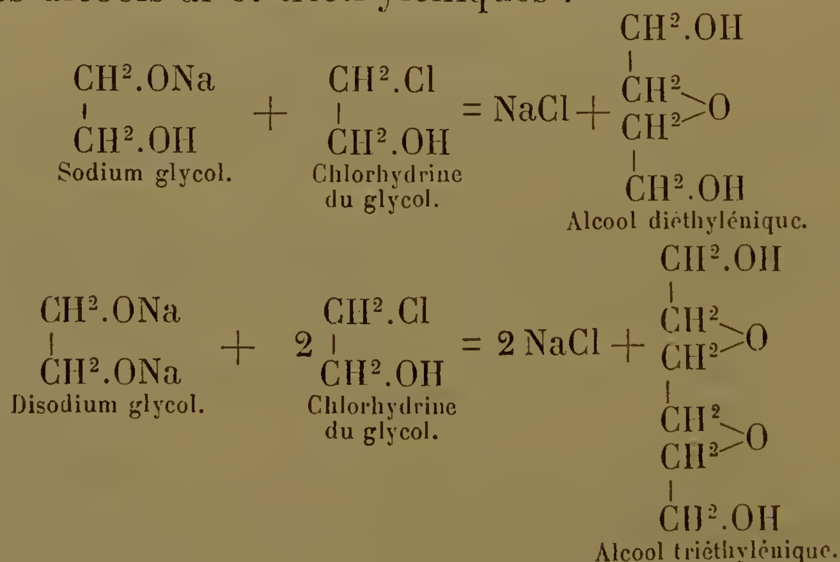


$$\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.ONa \\ \text{Sodium glycol.} \end{matrix} + \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} = NaI + \begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.O{-}C^2H^5 \\ \text{Ether éthylénique.} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH^2.ONa \\ | \\ CH^2.ONa \\ \text{Disodium glycol.} \end{matrix} + \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{2\,C^2H^5I} = NaI + \begin{matrix} CH^2{-}OC^2H^5 \\ | \\ CH^2{-}OC^2H^5 \\ \text{Ether diéthyléthylénique.} \end{matrix}$$

Ces composés bouillent, le premier à 134°, le second à 123°.

La chlorhydrine du glycol réagit aussi sur ces composés en donnant les alcools di et triéthyléniques :



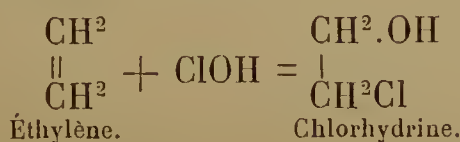
$$\begin{matrix} CH^2.ONa \\ | \\ CH^2.OH \\ \text{Sodium glycol.} \end{matrix} + \begin{matrix} CH^2.Cl \\ | \\ CH^2.OH \\ \text{Chlorhydrine du glycol.} \end{matrix} = NaCl + \begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2 \\ CH^2 \end{matrix}{>}O \begin{matrix} \\ | \\ CH^2.OH \\ \text{Alcool diéthylénique.} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH^2.ONa \\ | \\ CH^2.ONa \\ \text{Disodium glycol.} \end{matrix} + 2\begin{matrix} CH^2.Cl \\ | \\ CH^2.OH \\ \text{Chlorhydrine du glycol.} \end{matrix} = 2\,NaCl + \begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2{>}O \\ CH^2 \\ | \\ CH^2{>}O \\ CH^2 \\ | \\ CH^2.OH \\ \text{Alcool triéthylénique.} \end{matrix}$$

Ces alcools polyéthyléniques ont été obtenus par Lourenço en chauffant du glycol avec du bromure ou de l'oxyde d'éthylène. Ce sont des liquides épais, solubles dans l'eau. Le premier bout à 250°, le second à 289°. Ce sont encore l'un et l'autre des alcools diatomiques.

CHLORHYDRINE DU GLYCOL $C^2H^4<^{Cl}_{OH}$

408. — Il se forme par la combinaison directe de l'éthylène et de l'acide hypochloreux (Carius)



$$\begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{matrix} + ClOH = \begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}$$

Éthylène. Chlorhydrine.

Mais on le prépare plus facilement en saturant du glycol de gaz chlorhydrique.

Le mélange est saturé par du carbonate de potassium et distillé au bain d'huile, puis rectifié. On recueille ce qui passe entre 128-130° (Wurtz).

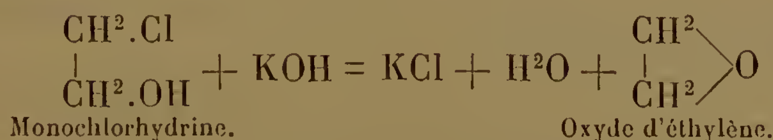
C'est un liquide incolore, bouillant à 128°; sa densité à 8° est 1;24.

La *bromhydrine du glycol* $C^2H^4<^{Br}_{OH}$ se prépare de même. C'est un liquide épais, peu soluble dans l'eau, bouillant à 147°. Sa densité est 1,66 à 8°.

L'iodure de potassium est décomposé quand on le chauffe avec la bromhydrine ou la chlorhydrine, et la *monoiodhydrine* qui prend ainsi naissance est un liquide lourd, insoluble dans l'eau, non volatil sans décomposition.

OXYDE D'ÉTHYLÈNE $\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix} > O$

409. — Ce composé singulier peut être envisagé comme l'anhydride du glycol, mais il ne se forme pas par déshydratation directe de celui-ci. On l'obtient par l'action de la potasse sur la monochlorhydrine du glycol



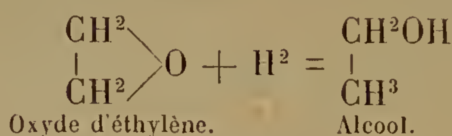
$$\begin{matrix} CH^2.Cl \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix} + KOH = KCl + H^2O + \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix} > O$$

Monochlorhydrine. Oxyde d'éthylène.

Pour le préparer, on introduit dans un ballon muni d'un tube à entonnoir du glycol monochlorhydrique, et on y verse peu à

peu de la potasse. Les vapeurs qui se dégagent se dessèchent dans un long tube plein de fragments de chlorure de calcium, puis sont condensées dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant. Lorsque toute la potasse est introduite, on chauffe doucement pour dégager le reste de l'oxyde d'éthylène.

C'est un liquide incolore, très soluble dans l'eau, bouillant à + 13°. Sa densité à 0° est 0,8945. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent comme son isomère l'aldéhyde. Il s'unit à froid avec l'acide chlorhydrique en régénérant la monochlorhydrine. Il s'unit à 100° avec l'eau en donnant le glycol; enfin l'hydrogène naissant le transforme en alcool



MONONITRATE D'ÉTHYLÈNE $C^2H^4\langle{}^{AzO^3}_{OH}$

410. — On obtient cet éther en décomposant le nitrate d'argent par la monochlorhydrine. C'est un liquide incolore, soluble dans l'eau, précipitable de ses solutions par les sels neutres.

L'*éther monoacétique* $C^2H^4\langle{}^{OC^2H^3O}_{OH}$ s'obtient en chauffant longtemps au bain-marie une partie de bromure d'éthylène avec une partie d'acétate de potassium et deux parties d'alcool. Le liquide, séparé du bromure de potassium formé, est distillé au bain-marie pour chasser l'alcool, puis rectifié. C'est un liquide incolore, soluble dans l'eau, bouillant à 145°.

ACIDE GLYCOLSULFURIQUE $\begin{array}{l}CH^2.SO^3H\\ |\\ CH^2.OH\end{array}$

411. — On l'obtient en chauffant à 150° six parties de glycol avec cinq d'acide sulfurique ordinaire. La solution étendue d'eau est saturée par le carbonate de baryum, puis filtrée et évaporée. Le sel de baryum cristallise. On le redissout dans l'eau et on le décompose par l'acide sulfurique. C'est un liquide épais, incristallisable, non volatil sans décomposition.

ACIDE GLYCOLSULFUREUX $\begin{array}{l}CH^2.OH\\ |\\ CH^2.SO^3H\end{array}$

412. — Ce composé, plus connu sous le nom d'*acide iséthionique*,

prend naissance quand on fait passer des vapeurs d'anhydride sulfurique dans de l'alcool absolu ou de l'éther, et que l'on fait bouillir avec de l'eau le produit de la réaction. Le liquide, saturé par le carbonate de baryum, filtré et évaporé, fournit l'iséthionate de baryum.

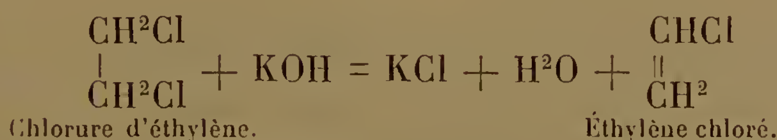
L'oxyde d'éthylène se combine avec le bisulfite de sodium en donnant de l'iséthionate de sodium



L'acide libre, obtenu par décomposition de ses sels, est un liquide sirupeux qui se décompose quand on le chauffe. Les sels sont plus stables et cristallisent bien. Quand on chauffe son sel de potassium avec du perchlorure de phosphore, il se produit du *chlorure iséthionique* CH^2Cl | CH^2SO^2Cl, que l'eau décompose en acide chloréthyl sulfureux CH^2Cl | CH^2SO^3H.

CHLORURE D'ÉTHYLÈNE $C^2H^4Cl^2$.

413. — Le chlorure d'éthylène a longtemps été désigné sous le nom de liqueur des Hollandais (1). Il se forme par union directe de volumes égaux de chlore et d'éthylène sous l'influence de la lumière. Le liquide oléagineux qui se condense est lavé avec de la potasse étendue, séché sur le chlorure de calcium et rectifié. C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée, insoluble dans l'eau. Il bout à 85°. Traité par la potasse, il donne l'*éthylène chloré*



L'éthylène chloré est un gaz incolore, peu soluble dans l'eau, liquéfiable à — 18° à la pression ordinaire.

Le *bromure d'éthylène* $C^2H^4Br^2$ se prépare en dirigeant un courant de gaz éthylène dans des flacons de Woulf contenant du brome et refroidis. C'est un liquide incolore bouillant à 131°. La

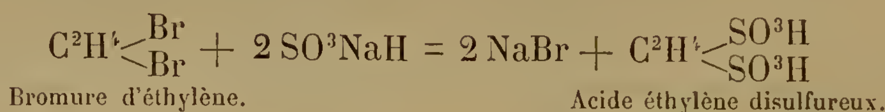
(1) Découvert en 1795 par quatre chimistes hollandais, Deiman, Troostwyck Bondt et Lauwerenburgh.

potasse le convertit en éthylène bromé bouillant à 23° et se polymérisant facilement en une masse blanche.

L'*iodure d'éthylène* $C^2H^4I^2$, obtenu également par combinaison directe, cristallise en prismes incolores, se colorant rapidement à la lumière, fusibles à 73° et se sublimant en se décomposant partiellement en iode et éthylène.

ACIDE ÉTHYLÈNE DISULFUREUX $C^2H^4<{SO^3H \atop SO^3H}$

414. — Cet acide s'obtient par l'action de l'acide sulfurique fumant sur le propionitrile ou en chauffant le bromure d'éthylène avec le bisulfite de sodium



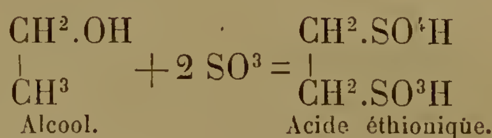
$$C^2H^4<{Br \atop Br} + 2\,SO^3NaH = 2\,NaBr + C^2H^4<{SO^3H \atop SO^3H}$$

Bromure d'éthylène. — Acide éthylène disulfureux.

C'est un acide bibasique très stable, qui cristallise en rhomboèdres fusibles à 94°.

ACIDE ÉTHIONIQUE $C^2H^4<{SO^4H \atop SO^3H}$

415. — L'anhydride sulfurique réagit vivement sur l'alcool refroidi à 0°



$$\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + 2\,SO^3 = \begin{matrix} CH^2.SO^4H \\ | \\ CH^2.SO^3H \end{matrix}$$

Alcool. — Acide éthionique.

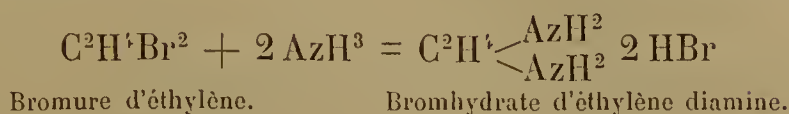
On purifie l'acide éthionique formé en le transformant en sel de baryum qui est soluble. C'est un acide bibasique, formant des sels bien cristallisés, mais dont la solution se décompose quand on l'évapore.

Son anhydride (*sulfate de carbyle*) $\begin{matrix} CH^2O-SO^2 \\ | \\ CH^2O-SO^2 \end{matrix}\Big>$ s'obtient par l'union directe de l'éthylène avec l'anhydride sulfurique. Il cristallise en prismes déliquescents, fusibles à 80°, se combinant avec l'eau pour former l'acide éthionique.

ÉTHYLÈNE-AMINES.

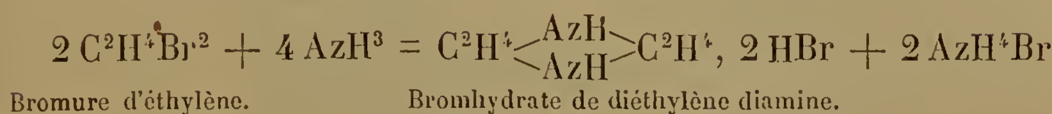
416. — Le bromure d'éthylène réagit sur une solution alcoolique d'ammoniaque en donnant des cristaux qui sont un mélange

de bromydrates d'éthylène diamine, de diéthylène diamine, et de triéthylène diamine



$$C^2H^4Br^2 + 2\,AzH^3 = C^2H^4{<}^{AzH^2}_{AzH^2}\ 2\,HBr$$

Bromure d'éthylène. Bromhydrate d'éthylène diamine.

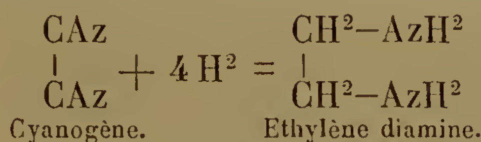


$$2\,C^2H^4Br^2 + 4\,AzH^3 = C^2H^4{<}^{AzH}_{AzH}{>}C^2H^4,\ 2\,HBr + 2\,AzH^4Br$$

Bromure d'éthylène. Bromhydrate de diéthylène diamine.

La potasse décompose ces bromures et met les bases en liberté. On les isole par la distillation (Hofmann).

L'éthylène diamine peut être obtenue par l'action de l'hydrogène naissant sur le cyanogène

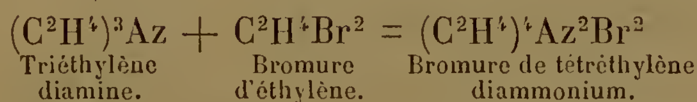


$$\begin{matrix} CAz \\ | \\ CAz \end{matrix} + 4\,H^2 = \begin{matrix} CH^2-AzH^2 \\ | \\ CH^2-AzH^2 \end{matrix}$$

Cyanogène. Ethylène diamine.

C'est un liquide incolore, bouillant à 128°. Elle renferme toujours une molécule d'eau qui ne peut lui être enlevée même par la baryte anhydre ; c'est une base énergique formant des sels bien cristallisés.

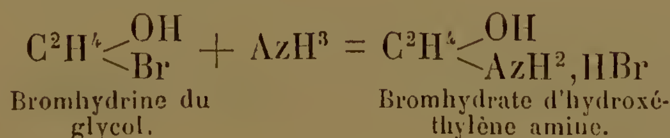
La diéthylène diamine et la triéthylène diamine jouissent de propriétés analogues ; elles bouillent, la première à 170°, la seconde à 210°. Enfin le bromure d'éthylène peut s'unir avec la triéthylène diamine et donner le bromure de tétréthylène diammonium



$$(C^2H^4)^3Az + C^2H^4Br^2 = (C^2H^4)^4Az^2Br^2$$

Triéthylène diamine. Bromure d'éthylène. Bromure de tétréthylène diammonium.

417. — Dans les composés qui précèdent le radical diatomique éthylène, C^2H^4 est uni avec deux molécules d'ammoniaque ; mais au lieu de partir de l'éther dibromhydrique du glycol $C^2H^4Br^2$ si nous partons de l'éther monobromhydrique, nous obtiendrons des bases dérivant d'une seule molécule d'ammoniaque et renfermant encore un oxhydrile

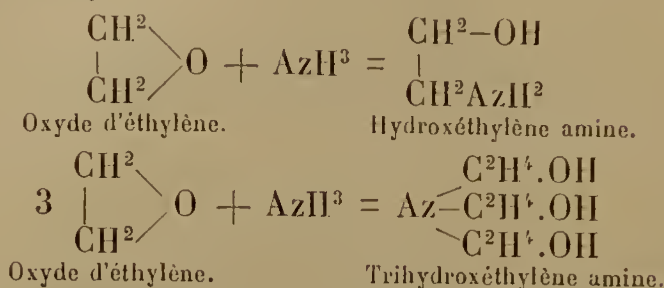


$$C^2H^4{<}^{OH}_{Br} + AzH^3 = C^2H^4{<}^{OH}_{AzH^2,HBr}$$

Bromhydrine du glycol. Bromhydrate d'hydroxéthylène amine.

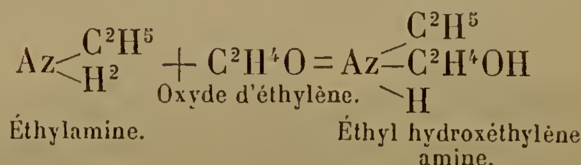
Ce sont les premières bases oxygénées artificielles qui aient été connues. Elles ont été découvertes par Wurtz.

On les obtient plus facilement par l'action de l'oxyde d'éthylène sur l'ammoniaque



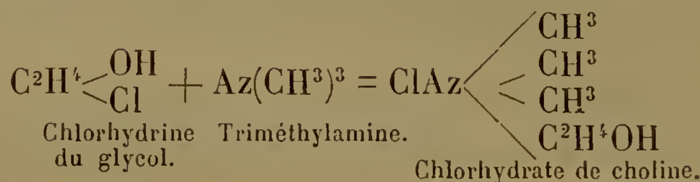
Ces bases sont des liquides sirupeux incristallisables et non volatils, formant des chlorhydrates et des chloroplatinates magnifiquement cristallisés et solubles dans l'eau.

418. — L'oxyde d'éthylène peut également s'unir avec les amines en donnant des corps plus complexes

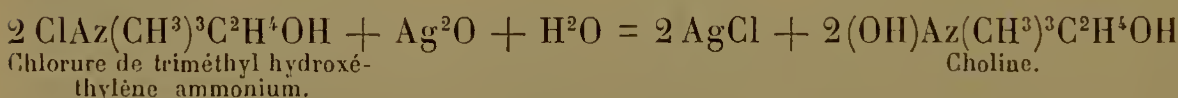


Parmi les corps de cet ordre, il en est un particulièrement intéréssant, parce qu'il existe dans la nature, c'est la *choline*, $C^5H^{15}AzO^2$.

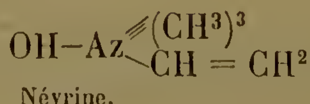
Cette choline a été retirée de la bile, ce qui lui a valu son nom. Wurtz en a effectué la synthèse en chauffant à 100° la triméthylamine avec la chlorhydrine du glycol



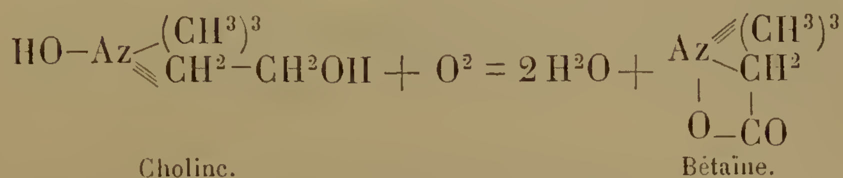
et décomposant le chlorure formé par l'oxyde d'argent hydraté



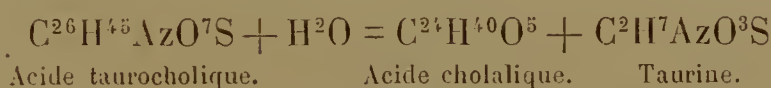
La choline nous apparaît donc comme l'*hydrate de triméthylhydroxéthylène-ammonium*. La choline perd facilement une molécule d'eau en donnant la *névrine*, longtemps confondue avec la choline, que l'on rencontre dans les nerfs et le cerveau, où elle provient du dédoublement d'une matière complexe, la *lécithine*. La névrine a pour formule



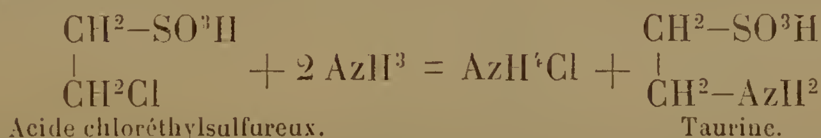
La choline et la névrine sont des bases cristallisées, solubles dans l'eau, formant des sels bien définis et des chloraurates et chloroplatinates qui cristallisent magnifiquement. La choline renfermant un groupe alcoolique primaire peut s'oxyder et donner naissance à un acide dont l'anhydride n'est autre que la *bétaïne* (§ 429) retirée d'abord des mélasses de betteraves



Il existe enfin une base sulfurée intéressante dérivée du glycol, c'est la *taurine*, que l'on rencontre dans la bile putréfiée, où elle provient du dédoublement de l'acide taurocholique.

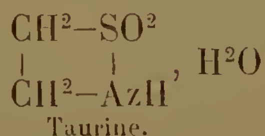


Elle prend naissance lorsque l'on traite par l'ammoniaque l'acide chloréthylsulfureux, (§ 412)



La taurine peut facilement être retirée de la bile. On la précipite par l'acide chlorhydrique, et l'on fait bouillir pendant une heure. Au bout de ce temps on filtre, et on réduit le liquide au dixième, puis on ajoute de l'alcool. La taurine se précipite, mélangée de sel marin. On les sépare par cristallisations.

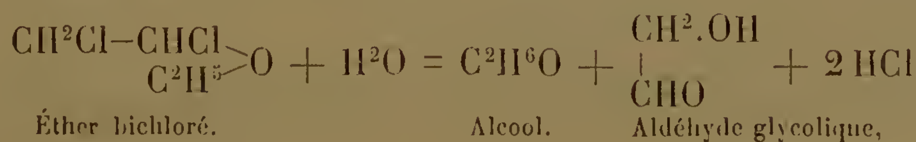
La taurine se présente en prismes clinorhombiques incolores solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et l'éther. Elle ne s'unit ni avec les acides ni avec les bases, ce qui ferait supposer qu'elle est plutôt l'anhydride du corps indiqué plus haut



ALDÉHYDE GLYCOLIQUE



419. — Ce composé prend naissance lorsque l'on chauffe l'éther dichloré avec de l'eau à 115°

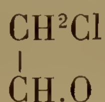


ou que l'on traite le glycolylacétal par l'acide sulfurique concentré.

C'est un liquide sirupeux, non volatil sans décomposition, soluble dans l'eau et dans l'éther. L'oxyde d'argent le transforme en acide glycolique. Le *glycolylacétal* $CH^2OH—HC<\substack{OC^2H^5 \\ OC^2H^5}$ s'obtient en faisant réagir à 150° la potasse alcoolique sur l'acétal monochloré. C'est un liquide incolore, bouillant à 167°.

Les composés dérivant de l'aldéhyde glycolique sont généralement peu stables.

Le plus intéressant est l'aldéhyde monochlorée



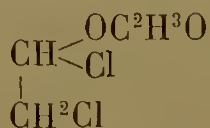
que l'on obtient en chauffant au bain d'huile un mélange de monochloracétal et d'acide oxalique sec. On recueille ce qui passe de 80 à 150° et on fractionne.

La portion passant entre 87 et 91° est un liquide épais, jaune clair, qui ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline, qui est l'hydrate C^2H^3ClO,H^2O. Il fond à 43° et bout à 86°. Cet hydrate s'unit avec le bisulfite de sodium.

On obtient l'aldéhyde monochlorée en faisant passer les vapeurs de l'hydrate sur du chlorure de calcium chauffé à 100°. C'est un liquide incolore, bouillant à 85° qui offre deux modifications polymériques, l'une fusible à 87°, l'autre infusible, se transformant toutes deux à 100° en chloraldéhyde.

L'acide nitrique l'oxyde à froid et dans l'obscurité, et le transforme en monochloracétique.

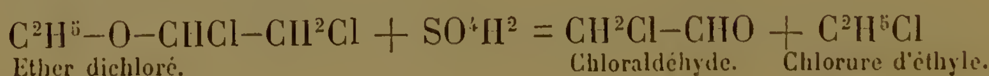
Le chlorure d'acétyle s'unit avec la chloraldéhyde en donnant une chloracétine



qui prend encore naissance par réduction par le zinc et l'acide acétique, de la combinaison de chloral et de chlorure d'acétyle.

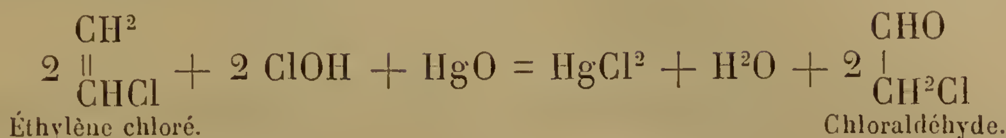
C'est un liquide incolore, bouillant à 146 et 148°; l'eau bouillante le décompose entièrement.

On obtient encore l'aldéhyde monochlorée en traitant l'éther dichloré par l'acide sulfurique



$$\underset{\text{Ether dichloré.}}{C^2H^5-O-CHCl-CH^2Cl} + SO^4H^2 = \underset{\text{Chloraldéhyde.}}{CH^2Cl-CHO} + \underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{C^2H^5Cl}$$

ou en traitant l'éthylène monochloré par l'acide hypochloreux et l'oxyde de mercure



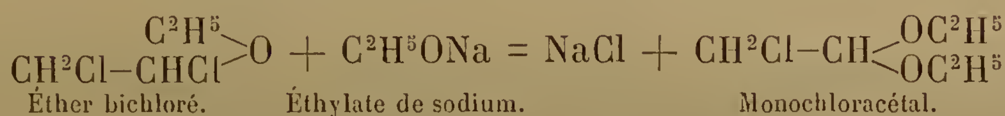
$$2\,\begin{matrix}CH^2\\ \|\\ CHCl\end{matrix} + 2\,ClOH + HgO = HgCl^2 + H^2O + 2\,\begin{matrix}CHO\\ |\\ CH^2Cl\end{matrix}$$

Éthylène chloré. — Chloraldéhyde.



MONOCHLORACÉTAL $CH^2Cl{-}CH{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}$

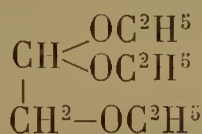
420. — Le monochloracétal prend naissance par l'action du chlore sur l'alcool aqueux. On le prépare plus simplement par l'action de l'éthylate de sodium sur l'éther bichloré



$$\begin{matrix}C^2H^5\\ CH^2Cl{-}CHCl\end{matrix}{>}O + C^2H^5ONa = NaCl + CH^2Cl{-}CH{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}$$

Éther bichloré. — Éthylate de sodium. — Monochloracétal.

C'est un liquide incolore, bouillant à la température de 157°. Sa densité à 0° est 1,041. Chauffé à 150° avec l'éthylate de sodium, il se convertit en *éthoxylacétal*

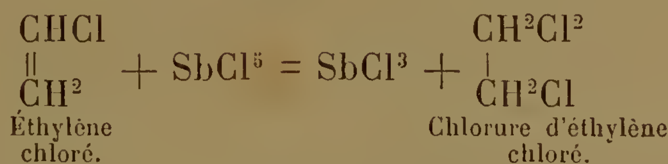


$$\begin{matrix}CH{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}\\ |\\ CH^2{-}OC^2H^5\end{matrix}$$



CHLORURE D'ÉTHYLÈNE CHLORÉ $\begin{matrix}CHCl^2\\ |\\ CH^2Cl\end{matrix}$

Le *chlorure d'éthylène chloré* prend naissance par l'action du chlore sur le chlorure d'éthylène et sur l'éthane. On le prépare en faisant passer de l'éthylène chloré sur du perchlorure d'antimoine



$$\begin{matrix}CHCl\\ \|\\ CH^2\end{matrix} + SbCl^5 = SbCl^3 + \begin{matrix}CH^2Cl^2\\ |\\ CH^2Cl\end{matrix}$$

Éthylène chloré. — Chlorure d'éthylène chloré.

C'est un liquide incolore, bouillant à 115°. Sa densité à 0° est 1,422.

L'éthylate de sodium le convertit en éthylène dichloré $\begin{matrix}CHCl.\\ \|\\ CHCl\end{matrix}$

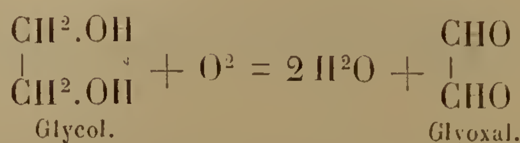
Le sodium le transforme en un mélange d'éthylène et d'acétylène.



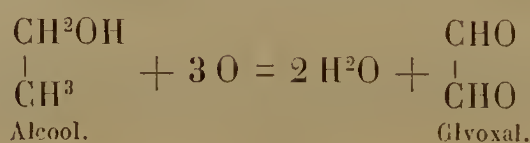
GLYOXAL $\begin{matrix}CHO\\ |\\ CHO\end{matrix}$

421. — Le glyoxal est le type des composés tétrasubstitués

symétriques de l'éthane. Sa formule nous montre que c'est une dialdéhyde. Il prend naissance par l'oxydation du glycol



ou par celle de l'alcool ou de l'aldéhyde

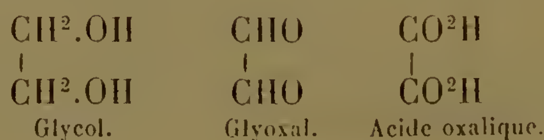


Pour le préparer, on dispose dans des éprouvettes à pied de 250 grammes, 160 centimètres cubes d'aldéhyde, et on fait arriver au fond par un tube effilé 20 centimètres cubes d'eau, puis 64 centimètres cubes d'acide nitrique ordinaire que l'on a additionné de 5 centimètres cubes d'acide fumant, et l'on laisse les couches se mélanger lentement. Si l'on opère pendant l'été, il est bon de plonger à l'avance les éprouvettes dans un baquet plein d'eau, pour empêcher la température du liquide de dépasser 25°.

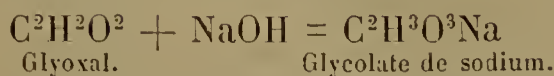
Quand les deux couches sont entièrement mélangées, on évapore le liquide au bain-marie sur des assiettes plates, et le résidu, dissous dans une petite quantité d'eau, est additionné de carbonate de calcium, puis filtré pour séparer le glyoxylate de calcium. Le liquide (qui ne doit occuper que 300 centimètres cubes environ, est précipité exactement par l'acétate bibasique de plomb, puis filtré. On ajoute alors un peu d'acide oxalique pour précipiter la chaux, et on évapore (de Forcrand).

On peut encore précipiter la solution primitive, concentrée au bain-marie, par le bisulfite de sodium, et décomposer le sel qui se précipite par le chlorure de baryum. Le glyoxal bisulfite de baryum est enfin décomposé par l'acide sulfurique (Liubawin).

Le glyoxal se présente sous forme d'une masse amorphe, incolore, très soluble dans l'eau et déliquescente, non volatile sans décomposition. L'hydrogène naissant le convertit en glycol ; l'acide azotique le transforme en acide oxalique

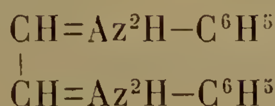


Il se dissout dans les alcalis avec dégagement de chaleur, en donnant des glycolates



$$\underset{\text{Glyoxal.}}{C^2H^2O^2} + NaOH = \underset{\text{Glycolate de sodium.}}{C^2H^3O^3Na}$$

Il s'unit très facilement avec les bisulfites alcalins en donnant des combinaisons bien cristallisées qui renferment deux molécules de bisulfite pour une de glyoxal. Une solution étendue donne avec la phénylhydrazine un précipité



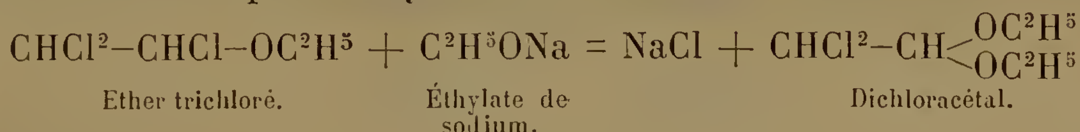
$$\begin{array}{l} CH{=}Az^2H{-}C^6H^5 \\ | \\ CH{=}Az^2H{-}C^6H^5 \end{array}$$

qui cristallise en lamelles fusibles à 169°.

DICHLORACÉTAL $CHCl^2{-}CH(OC^2H^5)^2$.

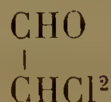


422. — Le dichloracétal se forme par décomposition de l'éther trichloré par l'éthylate de sodium :



$$\underset{\text{Ether trichloré.}}{CHCl^2{-}CHCl{-}OC^2H^5} + \underset{\text{Éthylate de sodium.}}{C^2H^5ONa} = NaCl + \underset{\text{Dichloracétal.}}{CHCl^2{-}CH{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}}$$

On l'obtient également par l'action du chlore sur l'alcool, ou en distillant un mélange d'alcool étendu et d'acide sulfurique avec du peroxyde de manganèse et du sel marin. C'est un liquide incolore, bouillant à 184°, qui donne, lorsque l'on le distille avec l'acide sulfurique concentré, la *dichloraldéhyde*

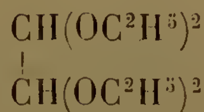


$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CHCl^2 \end{array}$$

Celle-ci est un liquide incolore, bouillant à 88°, ne s'altérant pas à l'air.

L'acide nitrique fumant la convertit en acide dichloracétique ; le perchlorure de phosphore en tétrachlorure d'acétylène. Elle se polymérise en une masse solide cristallisant en prismes hexagonaux fusibles à 129-130°, se sublimant à 210°.

L'éthylate de sodium donne avec le dichloracétal, le *glyoxalacétal*

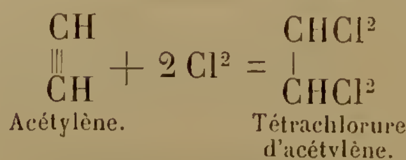


$$\begin{array}{l} CH(OC^2H^5)^2 \\ | \\ CH(OC^2H^5)^2 \end{array}$$

liquide incolore, insoluble dans l'eau, bouillant à 180° ; les acides forts le décomposent entièrement.

CHLORURE ET BROMURE D'ACÉTYLÈNE.

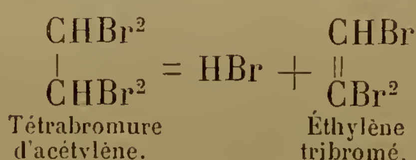
423. — Nous devons rattacher au glyoxal les tétrachlorure et bromure d'acétylène que l'on peut en dériver par l'action des perchlorure et perbromure de phosphore. On les obtient plus facilement par addition directe du chlore ou du brome avec l'acétylène



Le chlorure est un liquide incolore, bouillant à 147°. Sa densité à 0° est 1,61.

L'éthylate de sodium le convertit en un éthylène trichloré, C^2HCl^3, bouillant à 88°.

Le tétrabromure d'acétylène peut être distillé dans un courant de vapeur d'eau. Il ne distille pas à l'air et se décompose à 190°

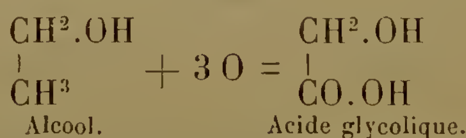


La potasse alcoolique le convertit en acétylène bromé C^2HBr, bouillant à 137°.

ACIDE GLYCOLIQUE $\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}$

424. — L'acide glycolique s'obtient par l'oxydation du glyoxal ou du glycol.

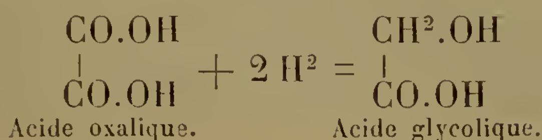
Il se forme aussi lorsque l'on traite l'alcool par l'acide azotique



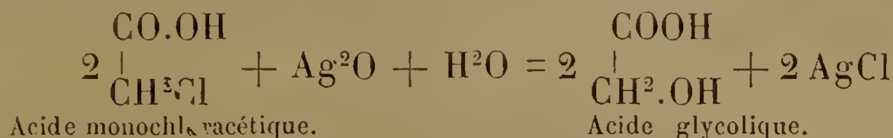
Voici comment il convient d'opérer. On place dans une longue éprouvette à pied maintenue dans un baquet plein d'eau 500 grammes d'alcool, et on fait tomber au fond 400 grammes d'acide nitrique. Quand les deux couches sont mélangées, on évapore à siccité par petites portions, et on sature par la craie, puis on fait cristalliser.

Le glycolate de chaux se dépose, mélangé de glyoxylate et de glyoxal. On le fait bouillir avec un lait de chaux, on filtre la solution, on l'évapore, on met l'acide glycolique en liberté, et on épuise par l'éther qui dissout l'acide glycolique.

Il se forme également par réduction de l'acide oxalique au moyen du zinc et de l'acide sulfurique



mais on le prépare habituellement en décomposant l'acide monochloracétique par la potasse, ou mieux par l'oxyde d'argent humide

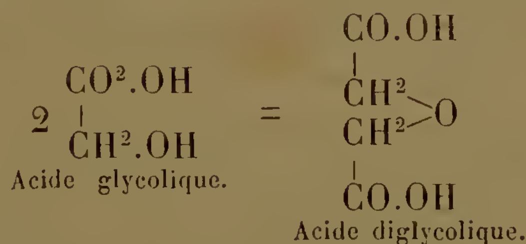


Il se présente en cristaux incolores, déliquescents, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles à 80°. C'est un acide énergique qui forme des sels bien cristallisés, tous solubles dans l'eau. Le glycolate d'argent 2 $C^2H^3O^3Ag,H^2O$ est peu soluble dans l'eau. Celui de calcium cristallise en prismes anhydres.

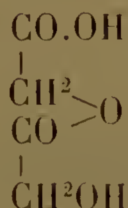
Le glycolate d'éthyle $\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}$ obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur une solution alcoolique d'acide glycolique, est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, bouillant à 150°. Sa densité à 0° est 1,03.

ACIDE DIGLYCOLIQUE ET GLYCOLIDE.

425. — Lorsque l'on maintient pendant longtemps l'acide glycolique en fusion, il se transforme en un anhydride, l'acide *diglycolique*



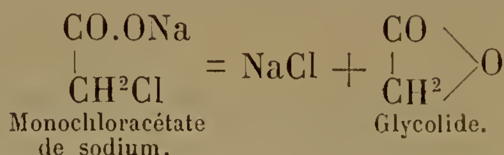
Il cristallise en prismes clinorhombiques incolores, fusibles à 150°. On obtient un isomère, ayant probablement pour constitution



en abandonnant de l'acide glycolique avec une trace d'anhydride sulfurique.

Celui-ci est une poudre amorphe, fusible à 130°, insoluble dans les dissolvants neutres, et que les alcalis convertissent facilement en glycolates.

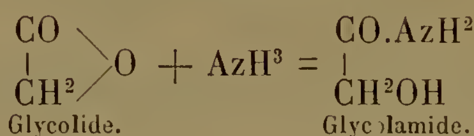
Un autre anhydride est le *glycolide* $\begin{matrix} CO \\ | \\ CH^2 \end{matrix} \rangle O$ que l'on obtient en chauffant le monochloracétate de potassium à 100° jusqu'à ce qu'il soit parfaitement sec, puis le maintenant à 150° pendant deux jours



$$\begin{matrix} CO.ONa \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix} = NaCl + \begin{matrix} CO \\ | \\ CH^2 \end{matrix} \rangle O$$

Monochloracétate de sodium. Glycolide.

On reprend par l'eau qui dissout le chlorure de sodium et laisse le glycolide sous forme d'une poudre blanche amorphe. L'ébullition avec l'eau le convertit en acide glycolique. L'ammoniaque le transforme en *glycolamide*



$$\begin{matrix} CO \\ | \\ CH^2 \end{matrix} \rangle O + AzH^3 = \begin{matrix} CO.AzH^2 \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}$$

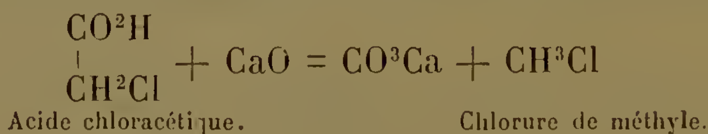
Glycolide. Glycolamide.

qui cristallise en octaèdres fusibles à 120°.

ACIDE MONOCHLORACÉTIQUE $\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}$

426. — Cet acide s'obtient aisément en faisant passer un courant de chlore dans de l'acide acétique cristallisable, maintenu à l'ébullition et additionné d'une petite quantité d'iode. Il se produit en même temps des acides di-et trichloracétiques que l'on isole par distillation fractionnée (Dumas).

L'acide monochloracétique bout à 185-187°, et se prend par refroidissement en tables rhomboïdales fusibles à 62°. C'est un acide énergique très soluble dans l'eau et l'alcool. Lorsqu'on le distille sur la chaux, il dégage du chlorure de méthyle.

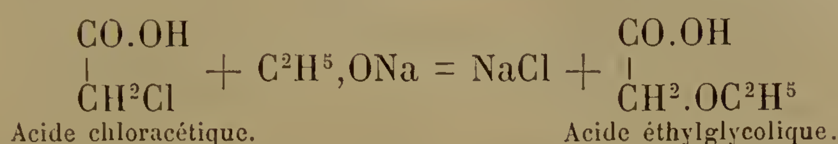


$$\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix} + CaO = CO^3Ca + CH^3Cl$$

Acide chloracétique. Chlorure de méthyle.

Lorsque l'on traite sa solution alcoolique par l'acide chlorhydrique, on obtient son éther éthylique bouillant à 150°.

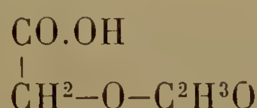
Mais si l'on traite l'acide monochloracétique par l'éthylate de sodium, le chlore est enlevé et remplacé par un oxéthyle OC^2H^5



$$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix} + C^2H^5,ONa = NaCl + \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH^2.OC^2H^5 \end{matrix}$$

Acide chloracétique. Acide éthylglycolique.

L'acide éthylglycolique est un liquide épais bouillant à 206° De même l'anhydride acétique réagit sur l'acide glycolique en donnant l'acide acétoglycolique



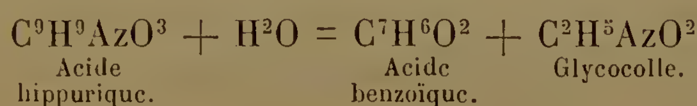
$$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH^2-O-C^2H^3O \end{matrix}$$



GLYCOCOLLE $\begin{matrix} COOH. \\ | \\ CH^2AzH^2 \end{matrix}$

427. — La formation des composés précédents nous montre que le groupe alcoolique de l'acide glycolique est susceptible d'être ethérifié ; il est également capable de former des amines, et celle qui lui correspond est un corps important, le *glycocolle*, découvert en 1820 par Braconnot, en faisant bouillir pendant longtemps de la gélatine avec de l'acide sulfurique étendu, neutralisant par la baryte, et évaporant la liqueur filtrée jusqu'à cristallisation.

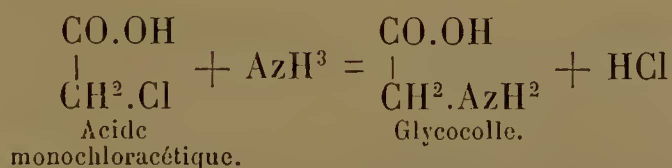
Ce glycocolle se produit par hydratation de l'acide glycocholique, de l'acide urique, de l'acide hippurique



$$C^9H^9AzO^3 + H^2O = C^7H^6O^2 + C^2H^5AzO^2$$

Acide hippurique. Acide benzoïque. Glycocolle.

mais on l'obtient facilement, mélangé aux acides di-et triglycolamidiques en traitant l'acide monochloracétique par l'ammoniaque (Cahours)



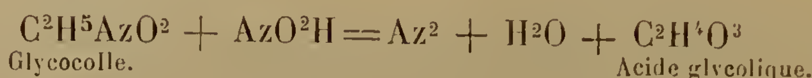
$$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH^2.Cl \end{matrix} + AzH^3 = \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH^2.AzH^2 \end{matrix} + HCl$$

Acide monochloracétique. Glycocolle.

Le glycocolle cristallise en octaèdres volumineux, fusibles à 170°, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Par son double caractère acide et amine, il est susceptible de former des sels en s'unissant, soit aux bases, soit aux acides : le *glycocollate d'argent*, formé par union directe du glycocolle et de l'oxyde d'argent, cristallise en mamelons. Le *sel de cuivre* cristallise en aiguilles bleu foncé ; celui de *zinc* est en lamelles brillantes.

Le glycocolle donne avec l'acide chlorhydrique deux *chlorhydrates :* $C^2H^5AzO^2,HCl$ et $(C^2H^5AzO^2)^2, HCl$, tous deux cristallisés en prismes, ainsi que le *nitrate* $C^2H^5AzO^2, AzO^3H$.

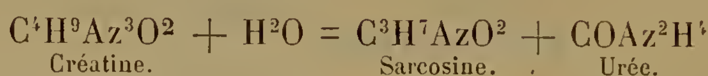
L'acide nitreux le décompose avec production d'acide glycolique



$$\underset{\text{Glycocolle.}}{C^2H^5AzO^2} + AzO^2H = Az^2 + H^2O + \underset{\text{Acide glycolique.}}{C^2H^4O^3}$$

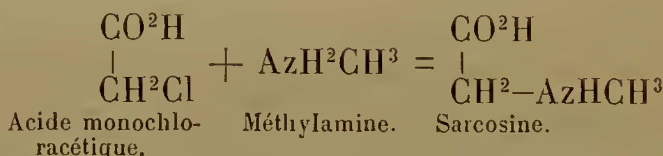
MÉTHYLGLYCOCOLLE.

428. — Le méthylglycocolle, ou *sarcosine*, a été retiré par Liebig de la chair musculaire; il provient du dédoublement de la créatine qui y est contenu



$$\underset{\text{Créatine.}}{C^4H^9Az^3O^2} + H^2O = \underset{\text{Sarcosine.}}{C^3H^7AzO^2} + \underset{\text{Urée.}}{COAz^2H^4}$$

On l'obtient également en faisant réagir la méthylamine sur l'acide monochloracétique



$$\underset{\text{Acide monochloracétique.}}{\begin{array}{c}CO^2H\\|\\CH^2Cl\end{array}} + \underset{\text{Méthylamine.}}{AzH^2CH^3} = \underset{\text{Sarcosine.}}{\begin{array}{l}CO^2H\\|\\CH^2\text{—}AzHCH^3\end{array}}$$

La sarcosine cristallise en prismes incolores, fusibles à 100°, se sublimant sans décomposition. Elle a des propriétés analogues à celles du glycocolle.

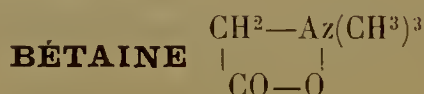
L'acide nitreux la convertit en *nitrososarcosine*



$$C^2O^2H^3\text{—}AzCH^3AzO$$

liquide épais, fortement acide.

BÉTAINE

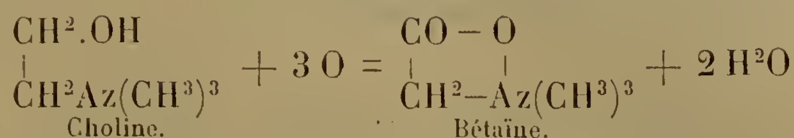


$$\begin{array}{l}CH^2\text{—}Az(CH^3)^3\\|\qquad\quad|\\CO\text{—}O\end{array}$$

429. — La bétaïne se rencontre en quantité notable dans les mélasses de betteraves récentes, et est une des sources principales de la triméthylamine que l'on en retire par distillation. Pour la préparer, on fait bouillir pendant 12 heures les mélasses avec de la baryte, on filtre après avoir précipité l'excès de baryte par l'acide carbonique et on évapore. Le résidu, dissous dans l'alcool, est précipité par le chlorure de zinc, et le sel double qui se précipite est décomposé par la baryte.

On sépare l'oxyde de zinc, et on neutralise exactement la baryte par l'acide sulfurique, puis on concentre. Il se dépose des cristaux de chlorhydrate de bétaïne.

On peut encore l'obtenir par oxydation de la choline



$$\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2Az(CH^3)^3 \\ \text{Choline.} \end{matrix} + 3\,O = \begin{matrix} CO - O \\ | \quad\quad | \\ CH^2-Az(CH^3)^3 \\ \text{Bétaïne.} \end{matrix} + 2\,H^2O$$

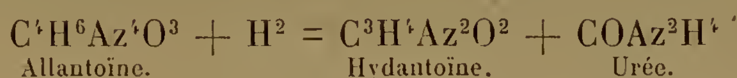
Elle cristallise en gros cristaux déliquescents, contenant une molécule d'eau.

Elle est très soluble dans l'eau. Elle forme un chlorhydrate et un chloraurate.



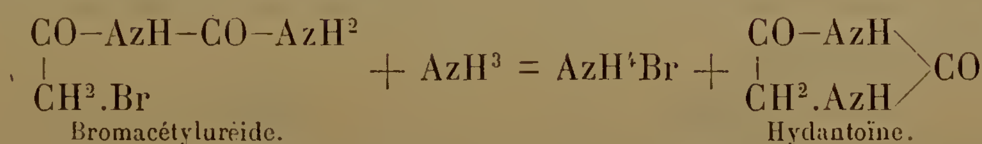
GLYCOLYLURÉIDE $\begin{matrix} CO-AzH \\ | \\ CH^2-AzH \end{matrix} \rangle CO$

430. — Ce corps est connu depuis longtemps sous le nom d'*hydantoïne*. On l'obtient en chauffant l'allantoïne avec de l'acide iodhydrique



$$\underset{\text{Allantoïne.}}{C^4H^6Az^4O^3} + H^2 = \underset{\text{Hydantoïne.}}{C^3H^4Az^2O^2} + \underset{\text{Urée.}}{COAz^2H^4}$$

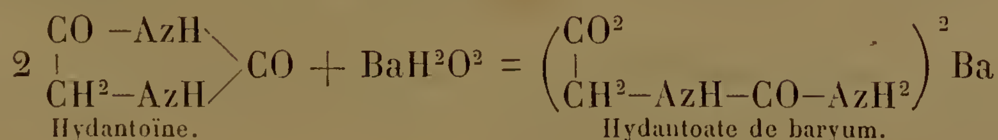
On peut la préparer synthétiquement en chauffant la bromacétyluréide avec un excès d'ammoniaque



$$\begin{matrix} CO-AzH-CO-AzH^2 \\ | \\ CH^2.Br \\ \text{Bromacétyluréide.} \end{matrix} + AzH^3 = AzH^4Br + \begin{matrix} CO-AzH \\ | \\ CH^2.AzH \\ \text{Hydantoïne.} \end{matrix} \rangle CO$$

Elle cristallise en prismes fusibles à 206°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude. Elle est neutre au papier de tournesol.

Lorsqu'on la fait bouillir avec de la baryte, elle s'hydrate et se transforme en *acide hydantoïque*



$$2 \begin{matrix} CO-AzH \\ | \\ CH^2-AzH \\ \text{Hydantoïne.} \end{matrix} \rangle CO + BaH^2O^2 = \left(\begin{matrix} CO^2 \\ | \\ CH^2-AzH-CO-AzH^2 \end{matrix} \right)^2 Ba \quad \text{Hydantoate de baryum.}$$

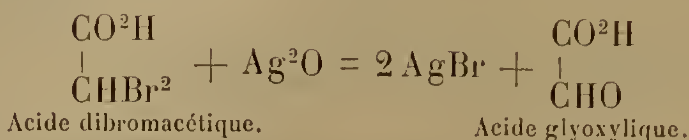
L'hydantoate de baryum est une masse sirupeuse, incristallisable. Décomposé par l'acide sulfurique, il fournit l'acide hydantoïque, en gros prismes peu solubles dans l'eau froide.



ACIDE GLYOXYLIQUE $\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CHO \end{matrix}$

431. — Nous avons déjà indiqué que cet acide prend naissance, en même temps que l'acide glycolique, par l'oxydation

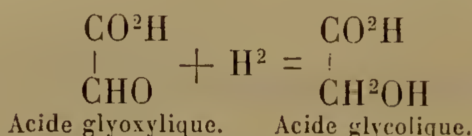
de l'alcool. On peut encore le préparer en chauffant l'acide dibromacétique avec l'oxyde d'argent



$$\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CHBr^2 \end{matrix} + Ag^2O = 2\,AgBr + \begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CHO \end{matrix}$$

Acide dibromacétique. Acide glyoxylique.

Il forme de petits cristaux renfermant une molécule d'eau. Ils est très soluble dans l'eau, et distille sans décomposition avec la vapeur. L'hydrogène naissant le convertit en acide glycolique



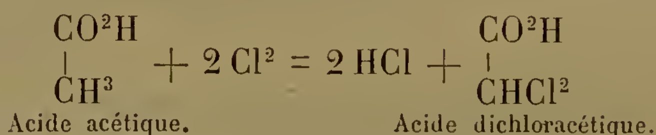
$$\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CHO \end{matrix} + H^2 = \begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}$$

Acide glyoxylique. Acide glycolique.

Il se combine avec les bisulfites alcalins en donnant des combinaisons cristallisées et très stables.

Le sel de calcium $(C^2HO^3)^2Ca, 2\,HO$ est peu soluble dans l'eau. L'eau de chaux y détermine la précipitation d'un sel basique encore moins soluble.

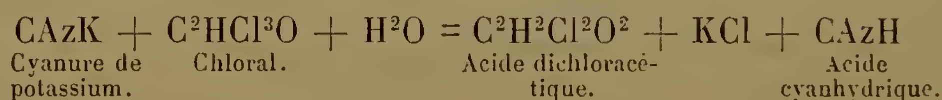
Lorsqu'on le traite par le perchlorure de phosphore et que l'on ajoute de l'eau au produit de la réaction, on obtient de *l'acide dichloracétique*. Ce même composé se forme par l'action du chlore sur l'acide acétique



$$\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + 2\,Cl^2 = 2\,HCl + \begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CHCl^2 \end{matrix}$$

Acide acétique. Acide dichloracétique.

On le prépare habituellement en faisant réagir le cyanure de potassium sur l'hydrate de chloral (Wallach)



$$CAzK + C^2HCl^3O + H^2O = C^2H^2Cl^2O^2 + KCl + CAzH$$

Cyanure de potassium. Chloral. Acide dichloracétique. Acide cyanhydrique.

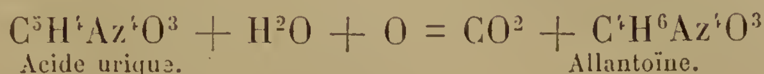
C'est un liquide incolore, épais, bouillant à 190°. Sa densité à 0° est 1,53. Il forme des sels bien définis et des éthers. Le dichloracétate d'éthyle bout à 156°.

L'*acide dibromacétique*, obtenu par l'action directe du brome sur l'acide acétique, cristallise en prismes fusibles à 45°. Il bout à 232°. Son éther éthylique bout à 92°.

ALLANTOINE $C^4H^6Az^4O^3$

432. — L'acide glyoxylique forme une diuréide, plus connue sous le nom d'*allantoïne*. Elle a d'abord été rencontrée dans le

liquide allantoïdien, ce qui lui a valu son nom; elle existe quelquefois dans l'urine; mais on la prépare toujours par oxydation de l'acide urique



$$\underset{\text{Acide urique.}}{C^5H^4Az^4O^3} + H^2O + O = CO^2 + \underset{\text{Allantoïne.}}{C^4H^6Az^4O^3}$$

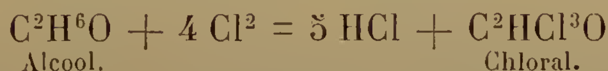
On dissout 100 parties d'acide urique dans de la potasse, et on y verse peu à peu 42 parties de permanganate de potassium dissous dans l'eau. On filtre, et on acidule par l'acide acétique. L'allantoïne se dépose au bout de quelque temps.

On peut enfin l'obtenir en chauffant à 100° pendant 8 heures 1 partie d'acide glyoxylique avec 2 parties d'urée (E. Grimaux).

Elle cristallise en prismes incolores, très peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante. Elle précipite par le nitrate d'argent ammoniacal, en donnant une combinaison $C^4H^5Az^4O^3Ag$. Elle peut donc jouer le rôle d'un acide faible.

CHLORAL CCl^3—CHO

433. — Le chloral est un corps très important qui a été découvert par Liebig en 1832, dans l'action du chlore sur l'alcool.



$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + 4\,Cl^2 = 5\,HCl + \underset{\text{Chloral.}}{C^2HCl^3O}$$

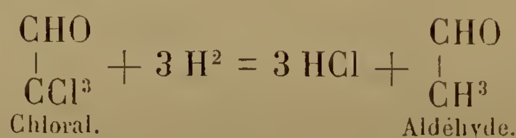
Il se forme également par l'action du chlore sur l'aldéhyde aqueuse, et par l'action de l'acide sulfurique, du sel, et du bioxyde de manganèse sur le sucre ou l'acide lactique.

Pour le préparer, on dirige un courant de chlore sec dans de l'alcool absolu refroidi à 0°. On laisse peu à peu le liquide se réchauffer, et on doit même chauffer à la fin de l'opération. Il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique, et finalement, après refroidissement, le tout se prend en une masse cristalline d'alcoolate de chloral. On l'essore, on le décompose par l'acide sulfurique et on distille. On le rectifie une seconde fois sur le carbonate de calcium. Il se forme en même temps une certaine quantité des chlorures CH^2Cl-CH^2Cl et $CHCl^2$-CCl^3.

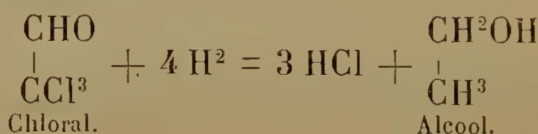
Le chloral est un liquide incolore, d'odeur irritante, bouillant à 99°. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau et l'alcool avec lesquels il ne tarde pas à combiner. Sa densité à 0° est 1,502. Il se convertit spontanément en un polymère, le *chloral insoluble*, surtout quand il est en présence d'une trace d'acide

sulfurique concentré. A 200° le chloral insoluble se transforme de nouveau en chloral ordinaire.

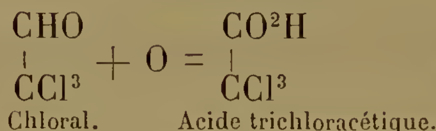
Le chloral possède toutes les propriétés des aldéhydes ; il réduit la liqueur cupropotassique et le nitrate d'argent, forme des combinaisons définies avec la phénylhydrazine et l'hydroxylamine. L'hydrogène naissant dégagé par le zinc et l'acide sulfurique le convertit en aldéhyde (Personne)



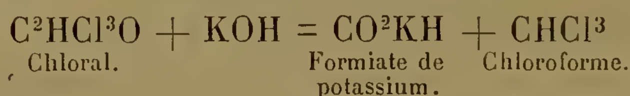
Tandis que celui que dégage l'amalgame de sodium le transforme en alcool (Wurtz)



L'acide nitrique le convertit en acide trichloracétique

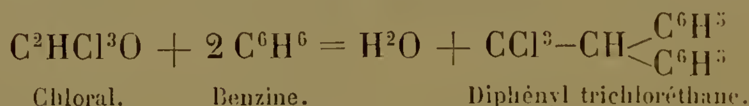


en même temps il se produit de la chloropicrine et de l'acide formique qui proviennent de son dédoublement. Les alcalis hydratés décomposent le chloral en chloroforme et formiate (Dumas)

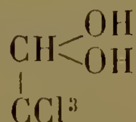


Le cyanure de potassium le transforme en acide dichloracétique.

Il s'unit avec les hydrocarbures aromatiques en présence d'acide sulfurique en donnant des hydrocarbures trichlorés (Bæyer).



Le chloral s'unit avec l'eau en donnant un composé cristallisable que l'on doit envisager comme le *glycol* éthylidénique trichloré



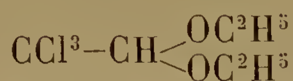
Il cristallise en prismes incolores, se sublimant comme le

camphre, fondant à 57° et distillant à 100° en se dissociant en chloral et en eau. Cet hydrate de chloral est un médicament très précieux qui a été préconisé en 1869 par Liebreicht. Il se fondait sur ce fait que le chloral devait se décomposer lentement dans le sang qui est alcalin, en donnant du chloroforme. En réalité la majeure partie du chloral n'est pas décomposée, et se retrouve dans les urines, à l'état d'un acide complexe, l'acide *urochloralique* $C^7H^{12}Cl^2O^6$. Cet acide réduit la liqueur cupropotassique comme le chloral et le glucose, et est fréquemment confondu avec lui dans l'analyse des urines.

L'alcool fournit de même avec le chloral un *alcoolate*



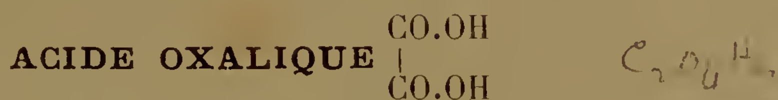
fusible à 56°, bouillant à 115°. L'éther diéthylique, ou *acétal tri-*



chloré se produit par l'action du chlore sur l'alcool. Il bout à 173°.



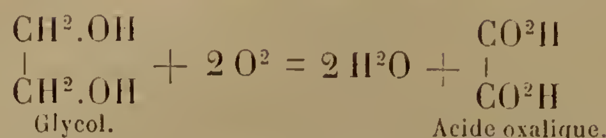
Le bromal se prépare comme le chloral, en dirigeant des vapeurs de brome dans du chloral. Son histoire est calquée sur celle de ce corps. Il est liquide, bout à 172°, est décomposé par les alcalis en bromoforme et formiate alcalin. Il s'unit avec l'eau en donnant un hydrate qui cristallise en magnifiques tables fusibles à 53°,5. Avec l'alcool, il donne un alcoolate en fines aiguilles fusibles à 44°.



434. — L'acide oxalique et tous les composés qui s'y rattachent ne conservent plus aucun des atomes d'hydrogène de l'éthane primitif. Ce sont des composés hexasubstitués.

L'acide oxalique a d'abord été obtenu par Bergmann en 1776 dans l'oxydation du sucre. Il fut isolé de nouveau en 1784 par Scheele qui le retira de l'oseille et lui donna le nom d'*acide oxalique*. Scheele le préparait en faisant bouillir le suc d'oseille, puis le précipitant par l'acétate de plomb. Le précipité formé, décomposé par l'hydrogène sulfuré, abandonnait l'acide oxalique presque à l'état de pureté.

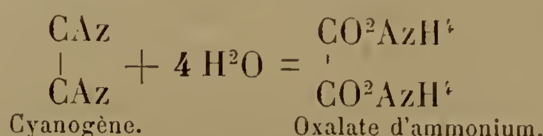
Il se forme dans l'oxydation du glycol (Wurtz)



$$\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix} + 2\,O^2 = 2\,H^2O + \begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$$

Glycol. Acide oxalique.

ainsi que par l'hydratation du cyanogène



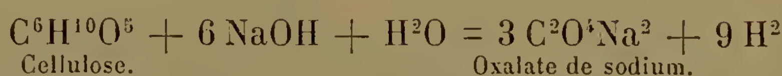
$$\begin{matrix} CAz \\ | \\ CAz \end{matrix} + 4\,H^2O = \begin{matrix} CO^2AzH^4 \\ | \\ CO^2AzH^4 \end{matrix}$$

Cyanogène. Oxalate d'ammonium.

Mais il se produit, par des réactions complexes, dans presque toutes les oxidations de substances organiques. Le sucre, la benzine, les alcaloïdes, fournissent de l'acide oxalique par les divers réactifs oxydants.

Deux procédés sont utilisés dans l'industrie pour la préparation de l'acide oxalique : On chauffe au bain-marie vers 50° un mélange de 1 partie de mélasse avec 3 parties d'acide nitrique étendu de 1 partie d'eau. Il se dégage du gaz carbonique, et l'acide oxalique se dépose par concentration de la solution.

Le deuxième procédé consite à chauffer de la sciure de bois avec de la potasse ou de la soude



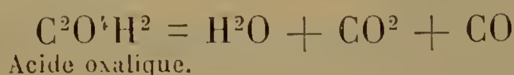
$$C^6H^{10}O^5 + 6\,NaOH + H^2O = 3\,C^2O^4Na^2 + 9\,H^2$$

Cellulose. Oxalate de sodium.

En réalité la réaction est plus complexe, car il se dégage en même temps des hydrocarbures. On fait une pâte avec de la sciure de bois et de la lessive de soude marquant 38° à l'aréomètre, et on chauffe cette pâte à 200° dans de grands cylindres en fer mobiles sur leur axe. Après avoir subi l'action de la chaleur, la masse est brune et poreuse. On la reprend par l'eau froide qui dissout le carbonate de soude et laisse l'oxalate peu soluble. On fait alors bouillir celui-ci avec un lait de chaux. Il se précipite de l'oxalate de calcium insoluble ; on concentre la solution filtrée et la soude caustique est régénérée, et prête à servir pour une nouvelle opération. L'oxalate de chaux est converti en acide oxalique au moyen de l'acide sulfurique étendu.

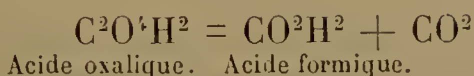
L'acide oxalique se dépose de sa solution aqueuse en gros prismes transparents ayant pour composition $C^2O^4H^2.2H^2O$. Une solution d'acide oxalique dans l'acide sulfurique froid le laisse déposer anhydre. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'eau, surtout à chaud. Lorsque l'on chauffe avec précaution de

l'acide oxalique, il fond à 98°, perd son eau de cristallisation, et se sublime en partie vers 150°. Mais une proportion notable se détruit en eau, acide carbonique et oxyde de carbone



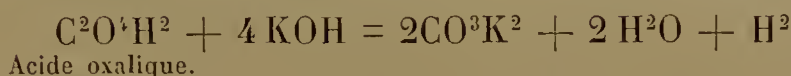
$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2O^4H^2} = H^2O + CO^2 + CO$$

Les déshydratants énergiques, tels que l'acide sulfurique concentré, lui font subir entièrement cette décomposition. Avec la glycérine, il éprouve une décomposition analogue, seulement l'oxyde de carbone et l'eau restent combinés à l'état d'acide formique (Berthelot)



$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2O^4H^2} = \underset{\text{Acide formique.}}{CO^2H^2} + CO^2$$

Chauffé avec de la potasse en fusion, il dégage de l'hydrogène



$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2O^4H^2} + 4\,KOH = 2CO^3K^2 + 2\,H^2O + H^2$$

Ces trois réactions nous montrent que l'acide oxalique donne facilement naissance à des corps réducteurs (acide formique, oxyde de carbone, hydrogène). Aussi est-ce lui-même un réducteur puissant ; le chlorure d'or est ramené à l'état d'or métallique lorsqu'on le chauffe avec l'acide oxalique ; le sublimé donne du calomel dans les mêmes conditions.

L'hydrogène naissant le convertit en acides glycolique et acétique.

Les chlorures de phosphore décomposent l'acide oxalique comme tous les déshydratants, sans fournir de chlorure acide.

L'acide oxalique a de nombreux usages. Il sert à la préparation du sel d'oseille ; il est employé dans la teinture pour enlever la couleur en certains endroits, pour enlever les taches d'encre ou de rouille (il vaut mieux pour cet usage se servir d'un mélange d'acide oxalique et de chlorure stanneux), ainsi que pour décaper le cuivre. Il dissout bien le bleu de Prusse, et peut servir à confectionner une encre bleue très stable. C'est un poison violent, mais sa saveur épouvantable rend très rares les accidents produits par cet acide.

Oxalates. — Les oxalates, sauf les oxalates alcalins sont généralement peu solubles, aussi peut-on les préparer par double décomposition.

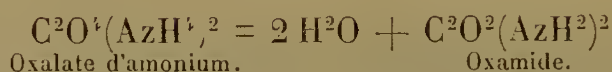


L'oxalate neutre de potassium $\begin{array}{l} CO.OK \\ | \\ CO.OK, H^2O \end{array}$ s'obtient en neu-

tralisant exactement le sel d'oseille ou l'acide oxalique par la potasse, et évaporant la liqueur. Il cristallise en primes obliques très solubles dans l'eau. Il est efflorescent.

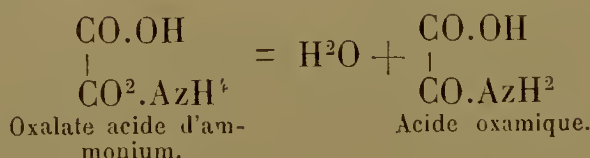
L'*oxalate acide* $\begin{matrix} CO.OK \\ | \\ CO.OH \end{matrix}, H^2O$ s'obtient en partageant en deux parties une solution d'acide oxalique, saturant l'une par le carbonate de potassium, et ajoutant l'autre. Il se dépose par concentration, puis refroidissement, en cristaux orthorhombiques peu solubles dans l'eau. Si l'on ajoute un excès d'acide oxalique à une solution d'oxalate de potassium et que l'on évapore, il se dépose une combinaison désignée sous le nom de *quadroxalate de potassium* ayant pour formule : C^2HKO^4, $C^2H^2O^4,2H^2O$. Le *sel d'oseille* du commerce est un mélange d'oxalate acide et de quadroxalate. On l'obtient en faisant bouillir le suc des *Rumex* et des *Oxalis* avec de l'argile pour les clarifier puis concentrant jusqu'à cristallisation. Le sel d'oseille, bien moins vénéneux que l'acide oxalique, a les mêmes usages.

L'*oxalate d'ammonium* $C^2O^4(AzH^4)^2,H^2O$, s'obtient en saturant l'acide oxalique par un excès d'ammoniaque, et évaporant. Il cristallise en prismes brillants, fréquemment utilisés comme réactif. Il n'est pas volatil sans décomposition, et se décompose en oxamide et eau



$$\underset{\text{Oxalate d'amonium.}}{C^2O^4(AzH^4)^2} = 2\,H^2O + \underset{\text{Oxamide.}}{C^2O^2(AzH^2)^2}$$

L'*oxalate acide d'ammonium* $C^2O^4H(AzH^4),H^2O$ cristallise en prismes orthorhombiques. Il se décompose de même en eau et acide oxamique



$$\underset{\text{Oxalate acide d'ammonium.}}{\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO^2.AzH^4 \end{matrix}} = H^2O + \underset{\text{Acide oxamique.}}{\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix}}$$

L'*oxalate de calcium* C^2O^4Ca est remarquable par son insolubilité dans l'eau et dans l'acide acétique. Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique. Ce sel se dépose fréquemment dans les tissus végétaux ou même animaux. L'urine en renferme une petite quantité, et il peut quelquefois former des calculs très durs, connus sous le nom de *calculs muraux*. Il cristallise en octaèdres à base carrée faciles à reconnaître au microscope.

L'*oxalate ferreux* $C^2O^4Fe,2H^2O$ est une poudre jaune, très peu

soluble dans l'eau, et qui se décompose facilement par la chaleur en donnant du fer métallique



$$C^2O^4Fe = 2\,CO^2 + Fe$$

C'est un réducteur puissant, fréquemment employé en photographie.

L'*oxalate d'argent* $C^2O^4Ag^2$ est insoluble dans l'eau ; il se décompose avec violente explosion lorsqu'il est sec.

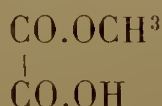


OXALATE DE MÉTHYLE $\begin{array}{l} CO-OCH^3 \\ | \\ CO-OCH^3 \end{array}$

435. — On prepare l'oxalate de méthyle en versant sur 2 parties de sel d'oseille finement pulvérisé un mélange de une partie d'acide sulfurique avec une partie d'alcool méthylique. On distille au bout de quelques heures de contact; il passe d'abord un liquide. puis on le voit se prendre en masse dans le récipient. Les cristaux sont essorés, puis séchés à l'air. Les eaux-mères en fournissent une nouvelle quantité quand on les laisse s'évaporer lentement.

Il cristallise en tables rhomboïdales incolores, inodores, fusibles vers 51°, bouillant à 162°. Il est soluble dans l'eau et l'alcool et facilement saponifiable.

En même temps que l'oxalate de méthyle, il se produit de l'*acide méthyloxalique*



$$\begin{array}{l} CO.OCH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

qui s'accumule dans des eaux mères.



OXALATE D'ÉTHYLE $\begin{array}{l} CO-OC^2H^5 \\ | \\ CO-OC^2H^5 \end{array}$

436. — L'oxalate d'éthyle se prépare comme l'oxalate de méthyle en remplaçant l'alcool méthylique par l'alcool ordinaire, ou bien en saturant d'acide chlorhydrique une solution d'acide oxalique dans l'alcool. On distille, et on précipite le liquide distillé par une solution faible de carbonate de potassium. On décante l'huile qui se précipite, on la lave à l'eau, on la sèche sur le chlorure de calcium et on rectifie.

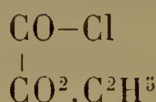
L'éther oxalique est un liquide incolore, d'odeur agréable, bouilant à 186°. Sa densité à 0° est 1,016. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool absolu.

Le sodium le convertit en éther carbonique. L'amalgame de sodium le convertit en éther désoxalique $C^5H^2O^8(C^2H^5)^3$.

Il se dissout facilement dans une solution alcoolique de potasse, et il se précipite de l'*éthyloxalate de potassium* $\begin{matrix} CO^2K \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}$ en paillettes nacrées très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Les acides dilués le décomposent, mais l'acide éthyloxalique mis en liberté se détruit rapidement en acide oxalique et alcool.

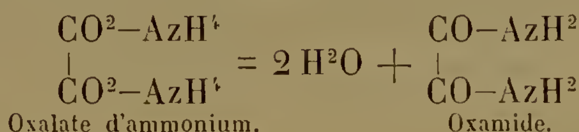
Le perchlorure de phosphore réagit sur l'éthoxalate de potassium en donnant le *chlorure d'éthoxalyle*



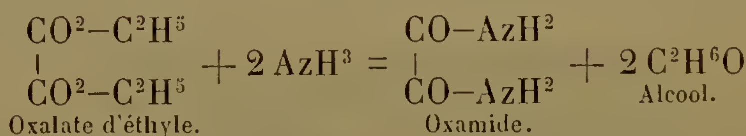
liquide incolore, fumant à l'air, bouillant à 140°. Sa densité est 1,216.



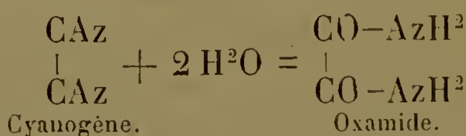
437. — L'oxamide a été découverte par Dumas, en soumettant l'oxalate neutre d'ammoniaque à la distillation sèche



Il se concrète dans le col de la cornue une masse blanche que l'on lave à l'eau distillée et que l'on sèche. Comme procédé de préparation, il est plus avantageux de traiter l'éther oxalique par l'ammoniaque

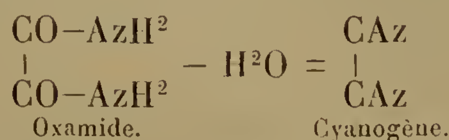


L'eau oxygénée convertit facilement le cyanogène en oxamide, agissant ainsi comme agent d'hydratation (Radzizewski)



L'oxamide est une poudre blanche susceptible de cristalliser en longues aiguilles par sublimation ; elle est insoluble dans l'eau froide et l'alcool, un peu soluble dans l'eau bouillante. Elle s'hydrate lorsqu'on la chauffe avec les alcalis, et se convertit

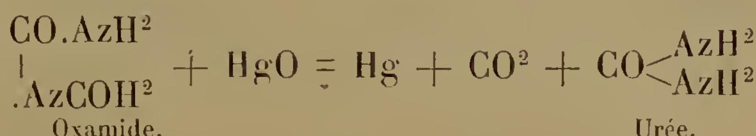
en oxalate d'ammonium, par une réaction inverse de celle qui lui a donné naissance. Inversement, l'anhydride phosphorique lui enlève une molécule d'eau et la convertit en cyanogène



$$\begin{matrix}CO-AzH^2\\ |\\ CO-AzH^2\end{matrix} - H^2O = \begin{matrix}CAz\\ |\\ CAz\end{matrix}$$

Oxamide. Cyanogène.

Elle se transforme en urée quand on la chauffe avec de l'oxyde de mercure (Wiliamson)



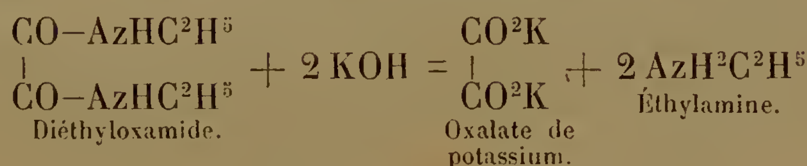
$$\begin{matrix}CO.AzH^2\\ |\\ .AzCOH^2\end{matrix} + HgO = Hg + CO^2 + CO\begin{matrix}<AzH^2\\ <AzH^2\end{matrix}$$

Oxamide. Urée.

Les atomes d'hydrogène des groupes AzH^2 peuvent être remplacés par des groupes alcooliques ou acides; on obtient alors les oxamides substituées. Elles prennent naissance lorsque l'on fait réagir les ammoniaques composées sur l'éther oxalique.

Les amines monosubstituées agissent comme l'ammoniaque et donnent une oxamide bisubstituée.

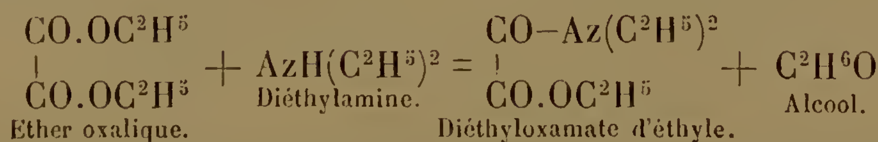
La *diméthyloxamide* $\begin{matrix}CO-AzH.CH^3\\ |\\ CO-AzH.CH^3\end{matrix}$ cristallise très bien, elle est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude. Elle fond à 209°. L'éthylamine, et en général toutes les amines primaires, donnent des combinaisons analogues, qui régénèrent l'amine quand on les traite par la potasse caustique



$$\begin{matrix}CO-AzHC^2H^5\\ |\\ CO-AzHC^2H^5\end{matrix} + 2\,KOH = \begin{matrix}CO^2K\\ |\\ CO^2K\end{matrix} + 2\,AzH^2C^2H^5$$

Diéthyloxamide. Oxalate de potassium. Éthylamine.

Les diamines donnent une réaction un peu différente : une seule molécule d'amine réagit sur l'éther oxalique



$$\begin{matrix}CO.OC^2H^5\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix} + AzH(C^2H^5)^2 = \begin{matrix}CO-Az(C^2H^5)^2\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix} + C^2H^6O$$

Éther oxalique. Diéthylamine. Diéthyloxamate d'éthyle. Alcool.

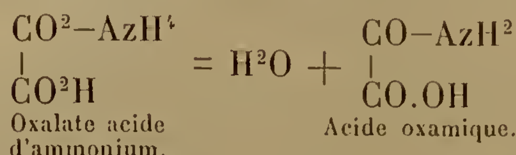
et l'éther oxamique formé régénère l'amine quand on le chauffe avec de la potasse.

Les amines tertiaires ne réagissent pas sur l'éther oxalique.

On se rappelle qu'Hofmann a fondé sur ces réactions un procédé de séparation des amines primaires, secondaires et tertiaires.

ACIDE OXAMIQUE 

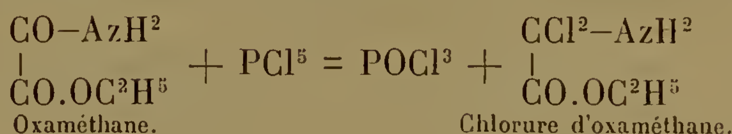
438. — Cet acide a été découvert en 1842 par Balard, dans la décomposition pyrogénée de l'oxalate acide d'ammonium



On peut encore préparer son sel ammoniacal en chauffant longtemps à 100° de l'oxamide avec une solution aqueuse d'ammoniaque.

C'est une poudre blanche, cristalline, plus soluble dans l'eau que l'oxamide, fusible à 173°, formant des sels bien cristallisés.

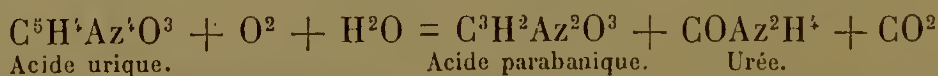
Son éther est connu sous le nom d'*oxaméthane*. On le prépare en mélangeant une solution alcoolique d'éther oxalique avec une solution alcoolique d'ammoniaque refroidie à 0°. On le purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool. L'oxaméthane se présente en cristaux feuilletés, fusibles à 114°. Le perchlorure de phosphore le convertit en chlorure d'oxaméthane



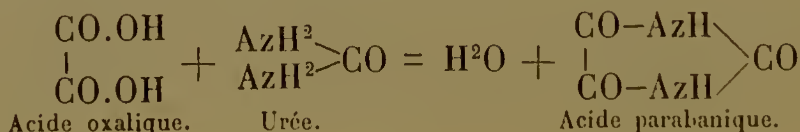
qui se décompose à la distillation en acide cyanocarbonique et gaz chlorhydrique. L'*éther diéthyloxamique* dont nous avons indiqué le mode de préparation dans le paragraphe précédent, doit être envisagé comme un oxaméthane substitué. Il bout à 250°.

OXALYLURÉIDE 

439. — L'oxalyluréide ou *acide parabanique* a été découverte par Liebig et Wöhler parmi les produits d'oxydation de l'acide urique

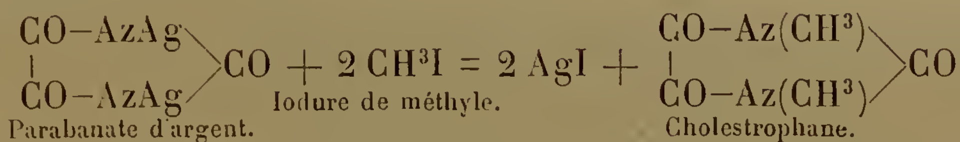


Il se produit également quand on chauffe de l'urée et de l'acide oxalique avec de l'oxychlorure de phosphore

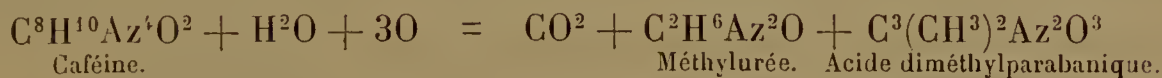


On le prépare en introduisant peu à peu 1 partie d'acide urique dans 6 parties d'acide nitrique ordinaire maintenu à 70°. Le produit de la réaction est évaporé à consistance sirupeuse, puis repris par une petite quantité d'eau. L'acide parabanique cristallise.

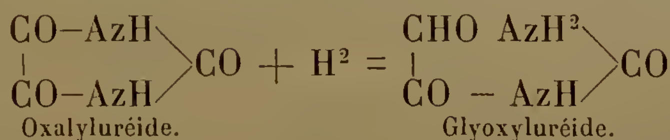
Il se présente en prismes rhombiques incolores, renfermant une molécule d'eau de cristallisation. Les atomes d'hydrogène des groupes AzH sont remplaçables par des métaux comme ceux de l'acide cyanique. Ainsi, il donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc ayant pour formule $C^3Ag^2Az^2O^3$ qui, traité par l'iodure de méthyle, donne l'acide *diméthylparabanique* ou *cholestrophane*



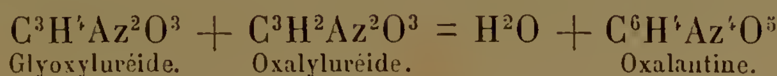
Ce même composé s'obtient quand on fait réagir le chlore sur la caféine



L'hydrogène naissant le transforme en glyoxyluréide



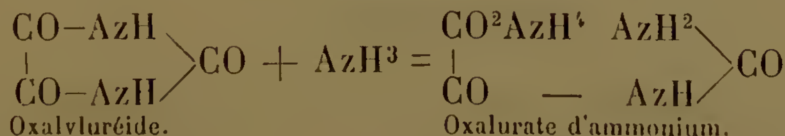
et celle-ci s'unit à une seconde molécule d'acide parabanique pour donner l'*oxalantine*



Celle-ci cristallise en petits prismes peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Sa solution a une réaction acide.



440. — L'acide oxalurique prend naissance par l'hydratation de l'oxalyluréide. On la dissout dans une solution d'ammoniaque, on fait bouillir un instant, et on refroidit rapidement. Le tout se prend en une masse de fines aiguilles d'*oxalurate d'ammonium*

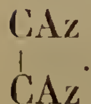


Le sel ammoniacal est dissous dans l'eau chaude et précipité par l'acide chlorhydrique. L'acide oxalurique est une poudre blanche, peu soluble dans l'eau ; son éther éthylique fond à 177-178°.

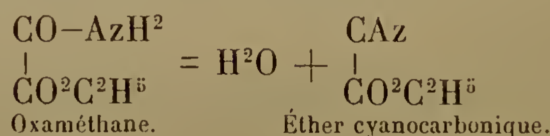


ACIDE CYANOCARBONIQUE $\begin{matrix} CAz \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$

441. — Aux deux amides oxaliques vont correspondre deux nitriles, l'un l'acide cyanocarbonique $\begin{matrix} CAz \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$, l'autre le cyanogène $\begin{matrix} CAz \\ | \\ CAz \end{matrix}$.



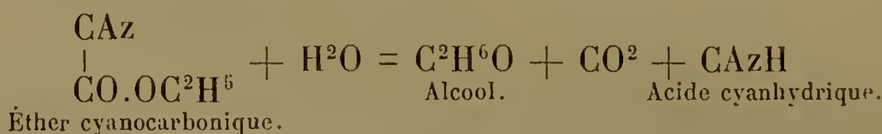
On prépare *l'éther cyanocarbonique* en chauffant au bain d'huile l'oxaméthane avec l'anhydride phosphorique



$$\underset{\text{Oxaméthane.}}{\begin{matrix} CO-AzH^2 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}} = H^2O + \underset{\text{Éther cyanocarbonique.}}{\begin{matrix} CAz \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}}$$

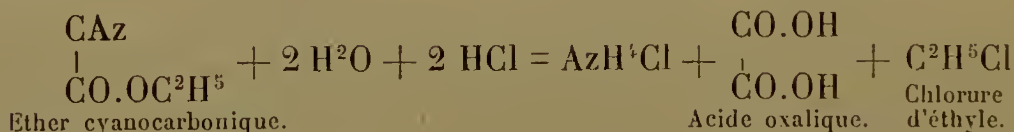
ou en distillant le chlorure d'oxaméthane $\begin{matrix} CCl^2AzH^2 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}$.

C'est un liquide incolore, bouillant à 115°. L'eau le décompose lentement en acides carbonique, cyanhydrique et alcool



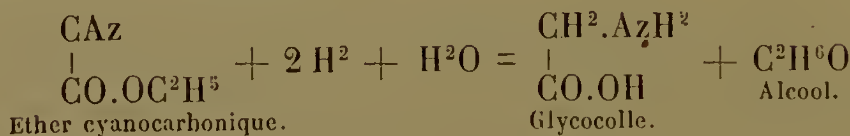
$$\underset{\text{Éther cyanocarbonique.}}{\begin{matrix} CAz \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}} + H^2O = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + CO^2 + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH}$$

L'acide chlorhydrique concentré le détruit en donnant de l'acide oxalique



$$\underset{\text{Éther cyanocarbonique.}}{\begin{matrix} CAz \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}} + 2\,H^2O + 2\,HCl = AzH^4Cl + \underset{\text{Acide oxalique.}}{\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{C^2H^5Cl}$$

L'hydrogène naissant dégagé par le zinc et l'acide chlorhydrique le transforme en glycocolle



$$\underset{\text{Éther cyanocarbonique.}}{\begin{matrix} CAz \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}} + 2\,H^2 + H^2O = \underset{\text{Glycocolle.}}{\begin{matrix} CH^2.AzH^2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}$$



CYANOGÈNE $\begin{matrix} CAz \\ | \\ CAz \end{matrix}$

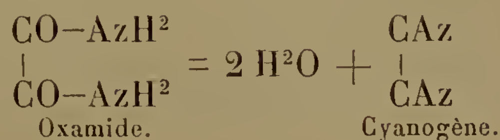
442. — Le cyanogène a été découvert en 1814 par Gay-Lussac.

dans la décomposition du cyanure de mercure par la chaleur



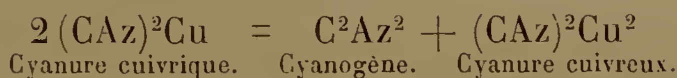
$$\underset{\text{Cyanure de mercure.}}{(CAz)^2Hg} = Hg + \underset{\text{Cyanogène.}}{(CAz)^2}.$$

On l'obtient également en traitant l'oxamide par l'anhydride phosphorique



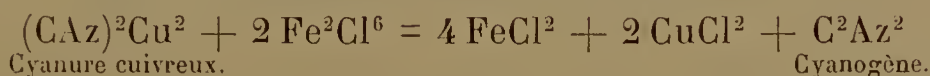
$$\underset{\text{Oxamide.}}{\begin{matrix} CO-AzH^2 \\ | \\ CO-AzH^2 \end{matrix}} = 2\,H^2O + \underset{\text{Cyanogène.}}{\begin{matrix} CAz \\ | \\ CAz \end{matrix}}$$

Il se prépare le plus facilement en traitant une solution concentrée de sulfate de cuivre par le cyanure de potassium. Le cyanure cuivrique qui prend d'abord naissance se décompose et passe à l'état de cyanure cuivreux



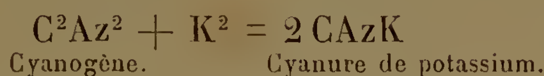
$$\underset{\text{Cyanure cuivrique.}}{2\,(CAz)^2Cu} = \underset{\text{Cyanogène.}}{C^2Az^2} + \underset{\text{Cyanure cuivreux.}}{(CAz)^2Cu^2}$$

Quand la réaction est terminée, on verse du chlorure ferrique qui transforme le cyanure cuivreux en cyanogène et chlorure cuivrique (Jacquemin)



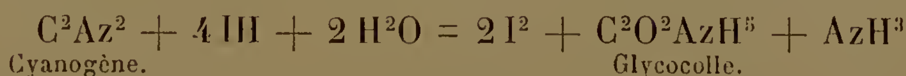
$$\underset{\text{Cyanure cuivreux.}}{(CAz)^2Cu^2} + 2\,Fe^2Cl^6 = 4\,FeCl^2 + 2\,CuCl^2 + \underset{\text{Cyanogène.}}{C^2Az^2}$$

Le cyanogène est un gaz incolore, ayant l'odeur d'amandes amères. Sa densité par rapport à l'air est 1,806. Il brûle avec une flamme pourpre, il est peu soluble dans l'eau, beaucoup plus soluble dans l'alcool. La solution aqueuse se colore à l'air et laisse déposer des flocons bruns d'acide azulmique. Il se forme en même temps de l'oxalate d'ammonium. Le cyanogène chauffé avec du potassium se transforme en cyanure de potassium



$$\underset{\text{Cyanogène.}}{C^2Az^2} + K^2 = \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{2\,CAzK}$$

L'acide iodhydrique concentré le transforme en glycocolle



$$\underset{\text{Cyanogène.}}{C^2Az^2} + 4\,HI + 2\,H^2O = 2\,I^2 + \underset{\text{Glycocolle.}}{C^2O^2AzH^5} + AzH^3$$

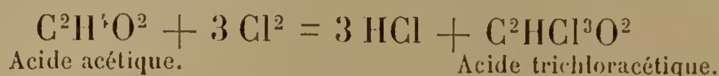
On connaît un polymère du cyanogène, le *paracyanogène*, qui est une masse brune qui prend naissance en même temps que le cyanogène quand on décompose par la chaleur le cyanure de mercure.



ACIDE TRICHLORACÉTIQUE $\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CCl^3 \end{matrix}$

443. — Ce composé a été obtenu par Dumas en 1840, et c'est

son étude qui l'a conduit à formuler la théorie de la substitution. Il prend naissance par l'action du chlore sur l'acide acétique



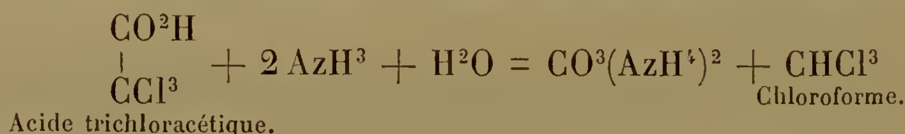
$$C^2H^4O^2 + 3\,Cl^2 = 3\,HCl + C^2HCl^3O^2$$

Acide acétique. Acide trichloracétique.

On abandonne au soleil des flacons de chlore sec contenant 1 gramme d'acide acétique par litre de chlore. Au bout de 24 heures, le chlore est absorbé. On ajoute un peu d'eau et on fait cristalliser. Il se dépose d'abord de l'acide oxalique, puis de l'acide trichloracétique.

On l'obtient plus facilement en dissolvant le chloral dans 3 fois son poids d'acide nitrique fumant et abandonnant le tout à la lumière du soleil jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. Le produit est purifié par fractionnement. L'acide trichloracétique cristallise en rhomboèdres incolores, déliquescents, fusibles à 53°. Il bout à 195°.

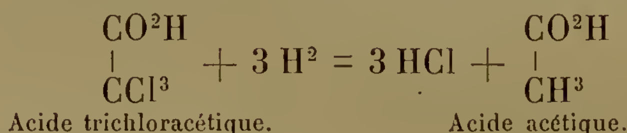
L'ammoniaque aqueuse le transforme à 100° en chloroforme



$$\begin{matrix}CO^2H\\ |\\ CCl^3\end{matrix} + 2\,AzH^3 + H^2O = CO^3(AzH^4)^2 + CHCl^3$$

Acide trichloracétique. Chloroforme.

L'amalgame de sodium le convertit en acide acétique



$$\begin{matrix}CO^2H\\ |\\ CCl^3\end{matrix} + 3\,H^2 = 3\,HCl + \begin{matrix}CO^2H\\ |\\ CH^3\end{matrix}$$

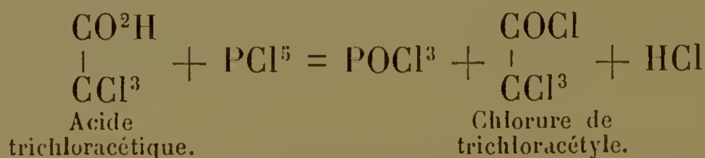
Acide trichloracétique. Acide acétique.

L'acide trichloracétique forme des sels bien définis.

L'éther trichloracétique se prépare en traitant une solution alcoolique d'acide trichloracétique par l'acide chlorhydrique. C'est un liquide insoluble dans l'eau, bouillant à 164°.

L'acide *tribromacétique* $C^2HBr^3O^2$ ne s'obtient que très difficilement en chauffant l'acide acétique avec le brome. On le prépare facilement par l'oxydation du bromal. Il se présente en cristaux tabulaires non déliquescents, fusibles à 130°, bouillant à 245°.

Le perchlorure réagit vivement sur l'acide trichloracétique



$$\begin{matrix}CO^2H\\ |\\ CCl^3\end{matrix} + PCl^5 = POCl^3 + \begin{matrix}COCl\\ |\\ CCl^3\end{matrix} + HCl$$

Acide trichloracétique. Chlorure de trichloracétyle.

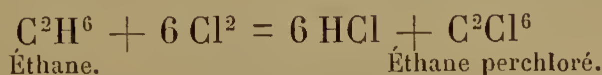
Le produit de la réaction est le *chlorure de trichloracétyle*, liquide incolore, bouillant sans décomposition à 118° et que l'on

peut également obtenir en traitant par le chlore le chlorure d'acétyle.



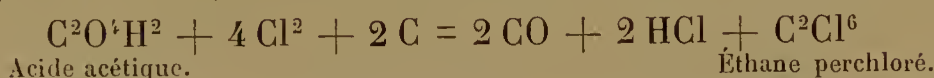
ÉTHANE PERCHLORÉ $\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ CCl^3 \end{matrix}$

444. — L'éthane perchloré est souvent désigné sous le nom de sesquichlorure de carbone. C'est un composé très stable qui prend naissance dans l'action du chlore sur un grand nombre de substances, notamment sur l'éthane et ses produits de substitution chlorés



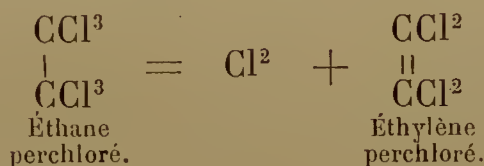
$$\underset{\text{Éthane.}}{C^2H^6} + 6\,Cl^2 = 6\,HCl + \underset{\text{Éthane perchloré.}}{C^2Cl^6}$$

Il se forme également lorsque l'on fait passer du chlore mélangé de vapeurs d'acide acétique sur du charbon fortement chauffé (M. Hanriot)



$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^2O^4H^2} + 4\,Cl^2 + 2\,C = 2\,CO + 2\,HCl + \underset{\text{Éthane perchloré.}}{C^2Cl^6}$$

C'est un corps solide peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 182° et se volatilise aussitôt en se dissociant en chlore et en *éthylène perchloré* C^2Cl^4



$$\underset{\text{Éthane perchloré.}}{\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ CCl^3 \end{matrix}} = Cl^2 + \underset{\text{Éthylène perchloré.}}{\begin{matrix} CCl^2 \\ \| \\ CCl^2 \end{matrix}}$$

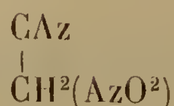
L'éthylène perchloré est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, bouillant à 122°. Il s'unit à froid avec le chlore, en reproduisant l'éthane perchloré.

ACIDE FULMINIQUE

445. — Howard a découvert en 1800 un sel qui prend naissance par l'action du mercure et de l'acide nitrique sur l'alcool, qu'il a appelé fulminate de mercure et qui a pour formule $C^2Az^2O^2Hg$. L'acide fulminique aurait donc pour formule $C^2H^2Az^2O^2$, mais il ne peut être mis en liberté, les acides décomposant les fulminates d'après une réaction plus complexe que nous exposerons plus loin. Il est à remarquer que cet acide serait isomérique avec l'acide dicyanique. On connaît plusieurs fulminates qui ont pris une grande importance dans l'industrie des matières explosibles.

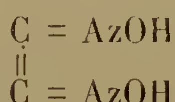
De nombreuses formules ont été proposées pour les fulminates

et l'acide fulminique. Kékulé le considère comme du nitrocyanure de méthyle



$$\begin{array}{l} CAz \\ | \\ CH^2(AzO^2) \end{array}$$

Carstanjen et Ehrenberg ont proposé récemment une formule mieux en rapport avec les propriétés des fulminates, notamment leur dédoublement en hydroxylamine par les acides. Il le considère comme l'éthylène dinitrosé



$$\begin{array}{l} C = AzOH \\ \| \\ C = AzOH \end{array}$$

C'est cette formule que nous adopterons, aussi décrivons-nous les fulminates à la suite de l'éthylène chloré.



FULMINATE DE MERCURE $\begin{array}{l} C{=}AzO \\ \| \\ C{=}AzO \end{array} > Hg$

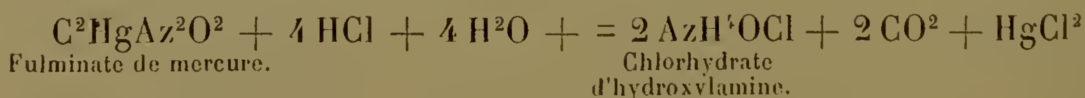
446. — On dissout 3 parties de mercure dans 36 parties d'acide azotique ($d = 1,34$) et on verse peu à peu et en agitant ce mélange dans 17 parties d'alcool placé dans un ballon, et on chauffe doucement pour commencer la réaction. Dès qu'elle est commencée, on refroidit ; une réaction très vive se manifeste, et il se dépose un précipité blanc cristallin de fulminate de mercure. Au bout de quelques heures, on décante le liquide surnageant, et on fait recristalliser le fulminate dans l'eau bouillante.

Ce fulminate doit être manié avec les plus grandes précautions, surtout lorsqu'il est sec. C'est un des corps les plus explosifs que l'on connaisse. Il détonne par le frottement ou lorsqu'on le chauffe à 186°. L'hydrogène sulfuré le décompose avec formation de sulfocyanure d'ammonium et de gaz carbonique



$$\underset{\text{Fulminate de mercure.}}{C^2HgAz^2O^2} + 2\,H^2S = HgS + CO^2 + \underset{\text{Sulfocyanure d'ammonium.}}{CSAz^2H^4}$$

L'acide chlorhydrique concentré le transforme intégralement en chlorhydrate d'hydroxylamine



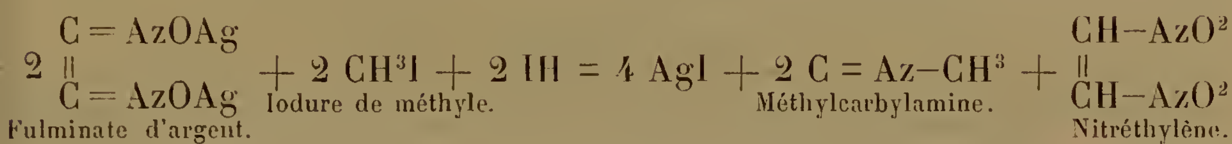
$$\underset{\text{Fulminate de mercure.}}{C^2HgAz^2O^2} + 4\,HCl + 4\,H^2O + = \underset{\text{Chlorhydrate d'hydroxylamine.}}{2\,AzH^4OCl} + 2\,CO^2 + HgCl^2$$

Le brome le convertit en acide bromofulminique $C^2Br^2Az^2O^2$, fusible à 50°.

FULMINATE D'ARGENT $C^2Ag^2Az^2O^2$

447. — Ce sel se prépare comme le fulminate de mercure et offre des propriétés comparables. Il cristallise en aiguilles blanches encore plus explosibles que le fulminate de mercure. Il détone même quand il est humide et il est impossible de le manier quand il est sec. Il est soluble dans 36 parties d'eau bouillante. Les chlorures alcalins précipitent la moitié de l'argent qu'il renferme et donnent des fulminates doubles. Avec le chlorure de potassium, on obtient un sel blanc, cristallisé ayant pour formule $C^2AgKAz^2O^2$, moins explosif que le fulminate d'argent.

L'iodure de méthyle décompose le fulminate d'argent à 50° en donnant de la méthylcarbylamine et du nitréthylène



On obtient les *fulminates de cuivre et de zinc* en décomposant le fulminate de mercure par des lames de cuivre et de zinc. Ces deux fulminates sont facilement solubles.

L'amalgame de sodium décompose le fulminate de mercure en solution, on obtient le *fulminate de sodium* $C^2Az^2O^2Na^2, 2H^2O$ qui cristallise par évaporation de sa solution en longues aiguilles détonant par le choc. On obtient en même temps un sel double $(C^2Az^2O^2)^2Na^2Hg, 4H^2O$, plus soluble dans l'eau.

Le pouvoir explosif considérable des fulminates permet de les utiliser pour la fabrication des amorces détonantes. Celui de mercure seul est employé. Encore a-t-il donné lieu, tant dans l'industrie que dans les laboratoires, à des explosions formidables qui ont tué ou mutilé un certain nombre de personnes.

CHAPITRE III

Les composés à trois atomes de carbone se rattachent tous à un même hydrocarbure, le *propane*



$$CH^3-CH^2-CH^3$$

Il est facile de voir, d'après les notions de l'atomicité et de la saturation que nous avons données au début de ce livre, que ce composé ne saurait présenter d'isomère.

En revanche, ses dérivés monosubstitués peuvent exister sous deux modifications isomériques, ce qui n'avait pas lieu pour les dérivés de l'éthane

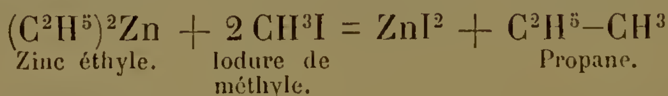


$$\underset{\text{Alcool propylique.}}{CH^3-CH^2-CH^2.OH} \qquad \underset{\text{Alcool isopropylique.}}{CH^3-CH.OH-CH^3}$$

suivant que la substitution porte sur l'un des groupes CH^3 ou sur le groupe CH^2.

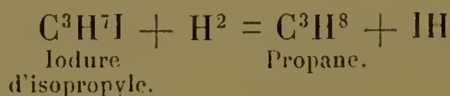
PROPANE C^3H^8

448. — Le propane peut être obtenu en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le zinc éthyle



$$\underset{\text{Zinc éthyle.}}{(C^2H^5)^2Zn} + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{2\,CH^3I} = ZnI^2 + \underset{\text{Propane.}}{C^2H^5-CH^3}$$

On l'obtient plus facilement en traitant l'iodure d'isopropyle par l'hydrogène naissant dégagé par le zinc et l'acide chlorhydrique (Schorlemmer)



$$\underset{\text{Iodure d'isopropyle.}}{C^3H^7I} + H^2 = \underset{\text{Propane.}}{C^3H^8} + IH$$

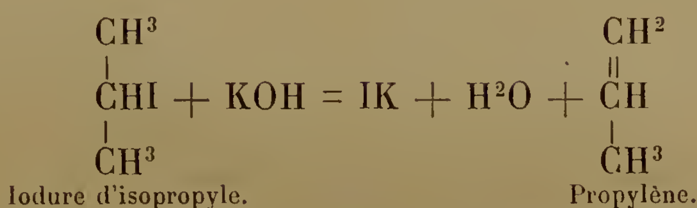
enfin on le rencontre dans le pétrole de Pensylvanie.

C'est un gaz incolore, condensable à — 17° à la pression ordi-

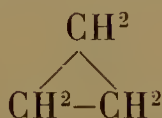
naire. Le chlore lui enlève des atomes d'hydrogène comme il fait au méthane et à l'éthane, mais on ne peut en remplacer au plus que 6 ; les deux derniers résistent à l'action du chlore.

PROPYLÈNES C^3H^6

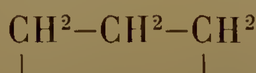
449. — Deux composés offrent cette formule. L'un, auquel on est convenu de laisser le nom de propylène, prend naissance par l'action de la potasse sur l'iodure de propyle ou sur l'iodure d'isopropyle



ce qui établit sa formule. Le second se forme quand on traite le bromure de propylène normal $CH^2Br-CH^2-CH^2Br$ par le sodium. Si donc on veut admettre que toutes les affinités sont satisfaites, il faut lui attribuer la formule

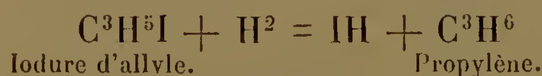


Nous avons déjà fait remarquer que ses réactions tendent à le faire considérer comme ayant deux affinités libres



Quoi qu'il en soit, il renferme trois groupes CH^2, ce qui lui a valu le nom de triméthylène.

Le *propylène* se prépare, comme nous l'avons dit, en traitant l'iodure d'isopropyle par la potasse (Erlenmeyer) ou en réduisant par le zinc et l'acide sulfurique l'iodure d'allyle (Berthelot et de Luca)

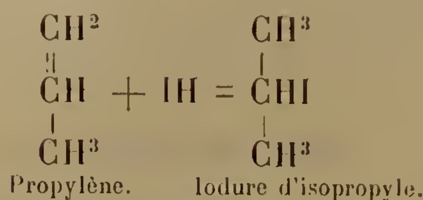


C'est un gaz incolore, difficilement condensable, peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool. Il s'unit avec le chlore en donnant le chlorure de propylène



Il s'unit également avec les acides iodhydrique et sulfurique et

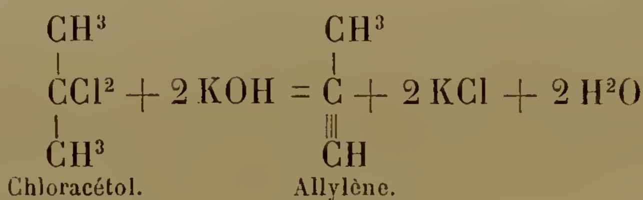
donne naissance aux éthers de l'alcool isopropylique (Berthelot)



Le *triméthylène* a été obtenu par Freund en chauffant au réfrigérant ascendant du bromure de triméthylène (voir § 474) avec du sodium. Les gaz qui se dégagent sont lavés à la potasse, puis à l'alcool. Le triméthylène est un gaz incolore, brûlant avec une flamme éclairante, se combinant avec le brôme et l'acide iodhydrique, mais plus difficilement que le propylène.

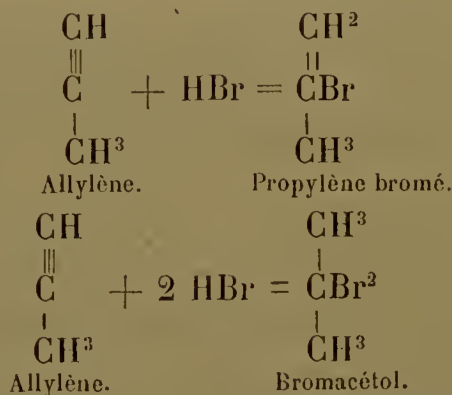
ALLYLÈNE C^3H^4

450. — L'allylène prend naissance quand on décompose par la potasse alcoolique le propylène bromé ou iodé, ou le chloracétol



C'est un gaz incolore, brûlant avec une flamme très éclairante, ayant une odeur désagréable. Il est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool. Il donne un précipité vert avec le chlorure cuivreux ammoniacal.

Comme l'acétylène, il peut s'unir directement avec le chlore ou le brome ainsi qu'avec les acides, et il peut en fixer soit une, soit deux molécules



On connaît un isomère de l'allylène, l'*allène*, que l'on obtient par électrolyse de l'itaconate de potassium. Il a probablement pour formule



$$CH^2 = C = CH^2$$

Il fixe 4 atomes de brome et ne donne pas de précipité avec le chlorure cuivreux ni le nitrate d'argent ammoniacal.

ALCOOL PROPYLIQUE $CH^2OH—CH^2—CH^3$

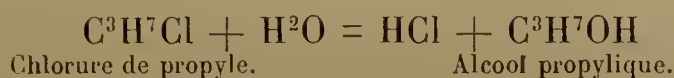
451. — Le chlore réagit sur le propane en donnant principalement du chlorure de propyle (Schorlemmer)



$$C^3H^8 + Cl^2 = HCl + C^3H^7Cl$$

Propane. Chlorure de propyle.

et celui-ci, saponifié dans des conditions convenables (action de l'acétate d'argent, puis de la potasse), fournit l'alcool propylique

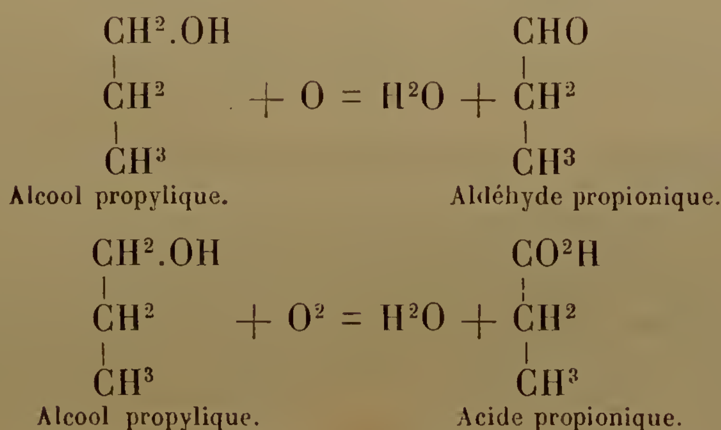


$$C^3H^7Cl + H^2O = HCl + C^3H^7OH$$

Chlorure de propyle. Alcool propylique.

Chancel l'a découvert en 1853 parmi les produits supérieurs de l'alcool de vin. On peut l'en séparer par distillation fractionnée.

C'est un liquide incolore, d'odeur alcoolique, soluble dans l'eau en toutes proportions, bouillant à 97°,4. Il donne naissance par oxidation à une aldéhyde et à un acide



$$\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + O = H^2O + \begin{matrix} CHO \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Alcool propylique. Aldéhyde propionique.

$$\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + O^2 = H^2O + \begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Alcool propylique. Acide propionique.

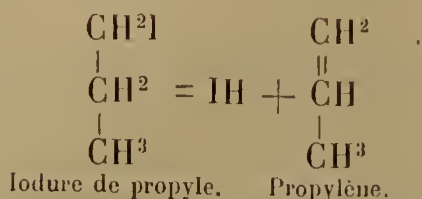
ÉTHERS PROPYLIQUES

452. — Les éthers de l'alcool propylique prennent naissance comme ceux de l'alcool ordinaire, et offrent des réactions analogues. Aussi, pour éviter des redites, nous contenterons-nous de signaler brièvement leurs principaux caractères.

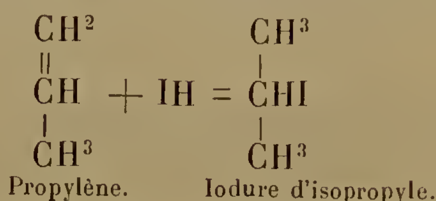
Le *chlorure de propyle* C^3H^7Cl est un liquide incolore, bouillant à 46°,5 ; sa densité à 0° est 0,916.

Le *bromure de propyle* bout à 71°. L'*iodure* à 102°. Quand on chauffe ces composés en vase clos à 200°, ils subissent une métamorphose curieuse ; ils se transforment en éthers de l'alcool iso-

propylique. On doit admettre que la chaleur les dédouble d'abord en acide et propylène



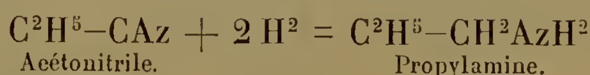
qui se combinent de nouveau en donnant l'éther secondaire



Les éthers sulfuriques sont mal connus ; ils paraissent peu stables.

AMINES PROPYLIQUES

453. — La *propylamine* $C^3H^7AzH^2$ s'obtient le plus facilement en faisant réagir l'hydrogène naissant sur l'acétonitrile ou sur le nitropropane



C'est un liquide incolore, soluble dans l'eau et l'alcool, bouillant à 49°.

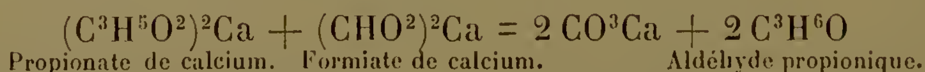
Elle a longtemps été confondue avec son isomère la triméthylamine. Elle forme des sels bien cristallisés. Le chlorhydrate est déliquescent. Le chloroplatinate est assez soluble dans l'alcool.

Le *nitropropane* C^3H^7,AzO^2 prend naissance par l'action du nitrite d'argent sur l'iodure de propyle. C'est un liquide incolore, bouillant à 125°.

Le *zinc propyle* $(C^3H^7)^2Zn$, comparable au zinc éthyle, bout à 158°.

ALDÉHYDE PROPIONIQUE C^3H^6O

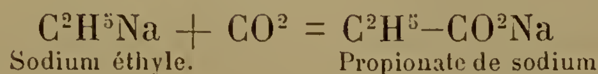
454. — L'aldéhyde propionique peut-être obtenue comme l'aldéhyde ordinaire en oxidant l'alcool propylique, mais il est plus avantageux de distiller ensemble 5 parties de propionate de calcium et 4 parties de formiate



C'est un liquide incolore, bouillant à 46°, facilement soluble dans l'eau.

ACIDE PROPIONIQUE $C^3H^6O^2$

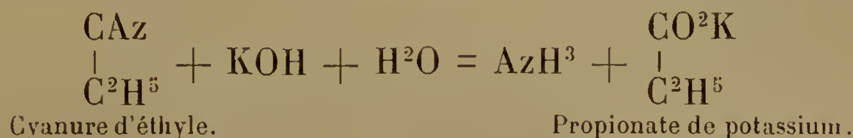
455. — L'acide propionique peut être obtenu par synthèse, soit en traitant le sodium éthyle par l'acide carbonique (Wanklyn)



$$C^2H^5Na + CO^2 = C^2H^5{-}CO^2Na$$

Sodium éthyle. — Propionate de sodium

soit en décomposant le cyanure d'éthyle (propionitrile) par la potasse alcoolique



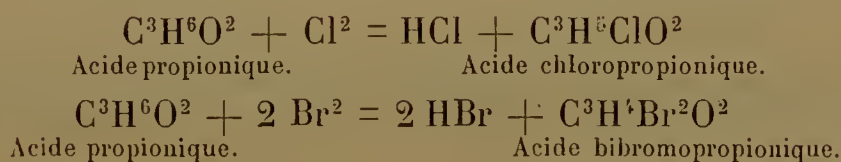
$$\begin{matrix} CAz \\ | \\ C^2H^5 \end{matrix} + KOH + H^2O = AzH^3 + \begin{matrix} CO^2K \\ | \\ C^2H^5 \end{matrix}$$

Cyanure d'éthyle. — Propionate de potassium.

C'est ce dernier procédé qui est le plus souvent employé pour le préparer ; mais on rencontre encore l'acide propionique parmi les produits de fermentation des solutions de glycérine où de sucre sous l'influence des moisissures du fromage. Enfin, il existe en petite quantité, à côté de l'acide acétique, parmi les produits de distillation du bois ainsi que dans les eaux de désuintage des laines d'où l'on peut le retirer en grande quantité (Buisine).

L'acide propionique est un liquide incolore, bouillant à 142°, cristallisant à basse température, soluble dans l'eau en toutes proportions, insoluble dans la solution de chlorure de calcium.

Le chlore ou le brome le convertissent en composés chlorés ou bromés



$$C^3H^6O^2 + Cl^2 = HCl + C^3H^5ClO^2$$

Acide propionique. — Acide chloropropionique.

$$C^3H^6O^2 + 2\,Br^2 = 2\,HBr + C^3H^4Br^2O^2$$

Acide propionique. — Acide bibromopropionique.

Le perchlorure de phosphore le transforme en *chlorure de propionyle* C^3H^5OCl, bouillant à 80°, qui réagit sur le propionate de sodium en donnant l'*anhydride propionique* $(C^3H^5O)^2O$, qui bout à 169°.

Tous les propionates sont solubles dans l'eau. Celui de baryum $(C^3H^5O^2)^2Ba,H^2O$ forme de gros cristaux peu solubles. Le sel d'argent $C^3H^5O^2Ag$ est très peu soluble.

Le *propionate d'éthyle* $C^3H^5O^2C^2H^5$ est un liquide incolore, bouillant à 98°.

ALCOOL ALLYLIQUE $C^3H^5.OH$

456. — A l'alcool propylique se rattache un alcool non saturé,

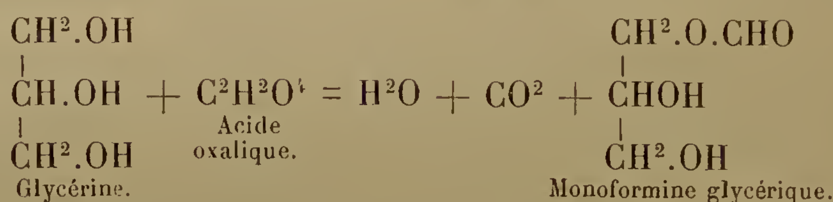
l'alcool allylique. Cet alcool prend naissance par réduction de la glycérine au moyen de l'acide oxalique



$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^8O^3} + \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} = \underset{\text{Alcool allylique.}}{C^3H^6O} + 2\,H^2O + 2\,CO^2$$

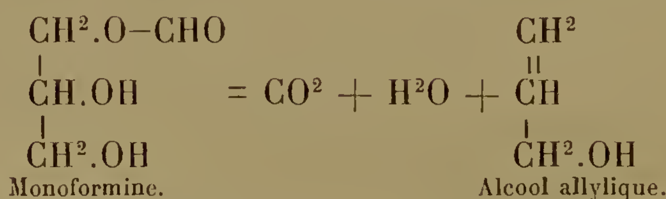
On mélange dans un grand ballon 4 parties de glycérine avec 1 partie d'acide oxalique sec, et on élève rapidement la température au-dessus de 200°.

Quand la température atteint 200°, on ajoute de nouveau 2 parties d'acide oxalique sec, et on continue jusqu'à ce que l'on ait ajouté un poids d'acide oxalique égal au poids de glycérine. Les liquides distillés sont additionnés de carbonate de potassium solide et on décante la couche huileuse qui surnage, puis on la rectifie à plusieurs reprises sur la potasse caustique. Il se forme d'abord par la décomposition de l'acide oxalique un éther formique



$$\underset{\text{Glycérine.}}{\begin{array}{l}CH^2.OH\\ |\\ CH.OH\\ |\\ CH^2.OH\end{array}} + \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} = H^2O + CO^2 + \underset{\text{Monoformine glycérique.}}{\begin{array}{l}CH^2.O.CHO\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH^2.OH\end{array}}$$

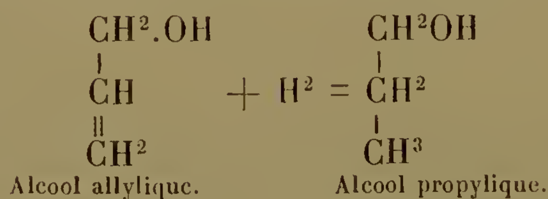
qui se décompose bientôt en acide carbonique et alcool allylique (Henninger)



$$\underset{\text{Monoformine.}}{\begin{array}{l}CH^2.O-CHO\\ |\\ CH.OH\\ |\\ CH^2.OH\end{array}} = CO^2 + H^2O + \underset{\text{Alcool allylique.}}{\begin{array}{l}CH^2\\ \|\\ CH\\ |\\ CH^2.OH\end{array}}$$

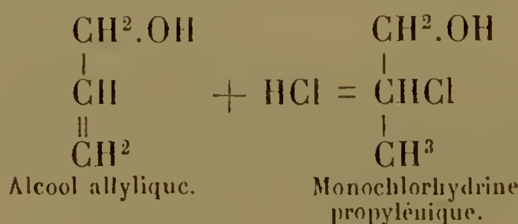
L'alcool allylique est un liquide incolore, d'odeur désagréable. bouillant à 96-97°. Il se solidifie à — 54° et est soluble dans l'eau en toutes proportions.

Il s'unit lentement avec l'hydrogène naissant en donnant l'alcool propylique



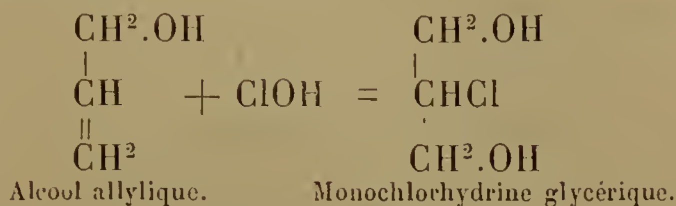
$$\underset{\text{Alcool allylique.}}{\begin{array}{l}CH^2.OH\\ |\\ CH\\ \|\\ CH^2\end{array}} + H^2 = \underset{\text{Alcool propylique.}}{\begin{array}{l}CH^2OH\\ |\\ CH^2\\ |\\ CH^3\end{array}}$$

Il se combine avec les hydracides et forme les éthers du propylglycol



$$\underset{\text{Alcool allylique.}}{\begin{array}{l}CH^2.OH\\ |\\ CH\\ \|\\ CH^2\end{array}} + HCl = \underset{\text{Monochlorhydrine propylénique.}}{\begin{array}{l}CH^2.OH\\ |\\ CHCl\\ |\\ CH^3\end{array}}$$

tandis qu'avec le chlore, le brome, l'acide hypochloreux, on obtient des éthers glycériques



$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{array} + ClOH = \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$$

Alcool allylique. Monochlorhydrine glycérique.

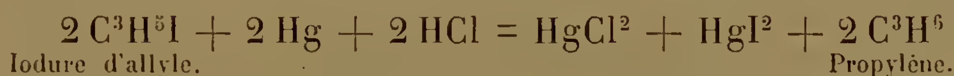
Les oxydants le convertissent en aldéhyde, puis en acide acrylique.

IODURE D'ALLYLE C^3H^5I

457. — Cet éther important peut s'obtenir en partant de l'alcool allylique, en opérant comme pour l'iodure d'éthyle, mais on peut le préparer au moyen de la glycérine, et il a longtemps servi à obtenir l'alcool allylique lui-même.

On introduit dans une cornue une solution de 6 grammes de phosphore dans du sulfure de carbone. On ajoute 54 grammes d'iode. On chasse le sulfure de carbone par distillation dans un courant de gaz carbonique sec, et on verse sur l'iodure de phosphore 54 grammes de glycérine sèche (1). Une vive réaction s'établit et il distille environ 30 grammes d'iodure d'allyle que l'on purifie par rectification (Berthelot et de Luca).

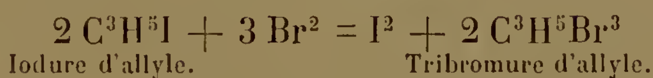
C'est un liquide incolore, d'odeur alliacée. Il bout à 101°, est insoluble dans l'eau et l'alcool. L'acide chlorhydrique et le zinc ou le mercure le convertissent en propylène



$$2\,C^3H^5I + 2\,Hg + 2\,HCl = HgCl^2 + HgI^2 + 2\,C^3H^6$$

Iodure d'allyle. Propylène.

Cette réaction montre que l'iodure d'allyle peut être envisagé comme du propylène iodé. Le brome le transforme en tribromhydrine glycérique (*tribromure d'allyle*).

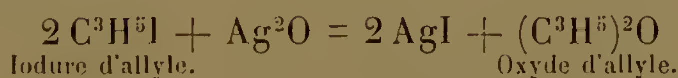


$$2\,C^3H^5I + 3\,Br^2 = I^2 + 2\,C^3H^5Br^3$$

Iodure d'allyle. Tribromure d'allyle.

OXYDE D'ALLYLE $(C^3H^5)^2O$

458. — Il prend naissance par l'action de l'iodure d'allyle sur l'oxyde d'argent



$$2\,C^3H^5I + Ag^2O = 2\,AgI + (C^3H^5)^2O$$

Iodure d'allyle. Oxyde d'allyle.

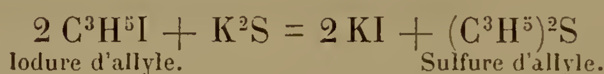
(1) Il est bon de distiller la glycérine qui doit servir à cet usage. On s'exposerait à les explosions si elle renfermait encore de l'eau.

Il existe également en petite quantité dans l'essence d'ail naturelle.

C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, bouillant à 82°.

SULFURE D'ALLYLE $(C^3H^5)^2S$

459. — Ce composé forme la majeure partie de l'essence d'ail, dont peut le retirer par fractionnement. Mais le rendement est faible (50 kilogr. d'ail ne fournissent que 80 à 100 grammes de sulfure d'allyle. Il vaut mieux le préparer en chauffant de l'iodure d'allyle avec une solution alcoolique de sulfure de potassium



$$2\,C^3H^5I + K^2S = 2\,KI + (C^3H^5)^2S$$

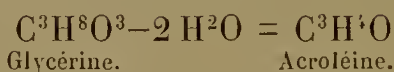
Iodure d'allyle. Sulfure d'allyle.

C'est un liquide incolore, d'odeur épouvantable, insoluble dans l'eau, bouillant à 140°.

Nous avons déjà décrit § 305 un autre éther allylique, l'essence de moutarde.

ALDÉHYDE ACRYLIQUE $\begin{matrix} CHO \\ | \\ C^2H^3 \end{matrix}$

460. — L'aldéhyde acrylique, plus connue sous le nom d'*acroléine*, a été découverte en 1843 par Redtenbacher. On peut l'obtenir par oxidation de l'alcool allylique, mais on la prépare plus facilement en distillant la glycérine avec deux fois son poids de bisulfate de potassium et autant de sable qui empêche la masse de se boursoufler



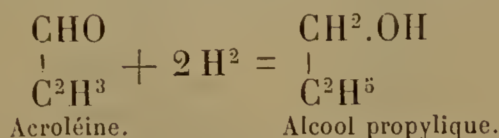
$$C^3H^8O^3 - 2\,H^2O = C^3H^4O$$

Glycérine. Acroléine.

Le liquide distillé est agité avec de l'oxyde de plomb et du chlorure de calcium, abandonné pendant 24 heures, puis rectifié. Toutes ces opérations doivent être effectuées dans des appareils bien fermés, pour éviter l'action irritante des vapeurs d'acroléine : enfin, il est bon d'enflammer les gaz qui se dégagent à l'extrémité de l'appareil, pour se débarrasser de l'acroléine qu'ils entraînent.

C'est un liquide incolore, d'odeur horrible, attaquant vivement les muqueuses. Elle bout à 52°, est peu soluble dans l'eau. Elle se polymérise quand on la conserve et se convertit en une masse résineuse ou porcelanée. Quand on la chauffe avec l'acide chlorhydrique, elle donne un nouveau polymère, la *métacroléine*, en

cristaux incolores fusibles à 50°, bouillant à 170° en se transformant partiellement en acroléine. L'acroléine fixe l'hydrogène naissant et se convertit en alcool propylique

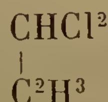


$$\begin{array}{l}CHO\\ |\\ C^2H^3\end{array} + 2\,H^2 = \begin{array}{l}CH^2.OH\\ |\\ C^2H^5\end{array}$$

Acroléine. Alcool propylique.

Elle fixe le chlore ou le brome et se convertit en aldéhyde bibromopropionique.

Le perchlorure de phosphore transforme l'acroléine et la métacroléine en un chlorure



$$\begin{array}{l}CHCl^2\\ |\\ C^2H^3\end{array}$$

bouillant à 84°.

ACIDE ACRYLIQUE $\begin{array}{l}CO^2H\\ |\\ C^2H^3\end{array}$

461. — L'acroléine s'oxyde quand on abandonne pendant quelques jours sa solution aqueuse avec de l'oxyde d'argent

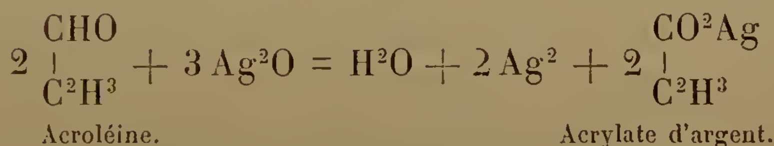


$$2\begin{array}{l}CHO\\ |\\ C^2H^3\end{array} + 3\,Ag^2O = H^2O + 2\,Ag^2 + 2\begin{array}{l}CO^2Ag\\ |\\ C^2H^3\end{array}$$

Acroléine. Acrylate d'argent.

Quand l'odeur de l'acroléine a disparu, on fait bouillir et on filtre. L'acrylate d'argent se dépose par refroidissement. On le décompose par l'hydrogène sulfuré.

Il prend encore naissance par distillation sèche de l'acide éthylénolactique

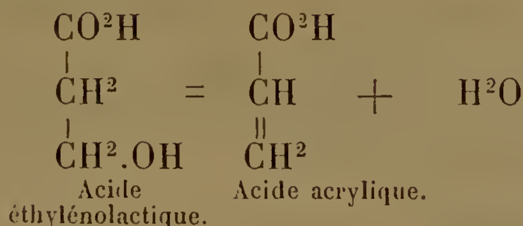


$$\begin{array}{l}CO^2H\\ |\\ CH^2\\ |\\ CH^2.OH\end{array} = \begin{array}{l}CO^2H\\ |\\ CH\\ \|\\ CH^2\end{array} + H^2O$$

Acide éthylénolactique. Acide acrylique.

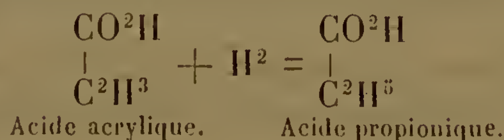
C'est un liquide incolore, bouillant à 140°, se solidifiant à 7°. Il se convertit facilement en un polymère porcelané.

L'acide acrylique est facilement soluble dans l'eau ; l'hydrogène naissant le convertit en acide propionique

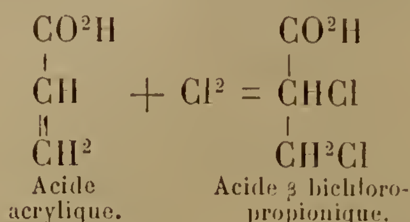


$$\begin{array}{l}CO^2H\\ |\\ C^2H^3\end{array} + H^2 = \begin{array}{l}CO^2H\\ |\\ C^2H^5\end{array}$$

Acide acrylique. Acide propionique.



Le chlore le transforme en acide β- bichloropropionique

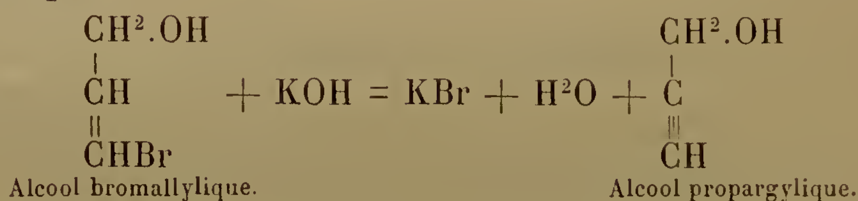


La plupart de ses sels sont solubles et bien cristallisés.

ALCOOL PROPARGYLIQUE



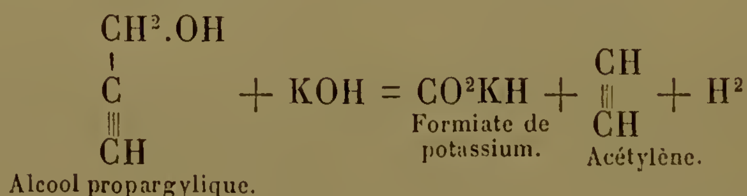
462. — La potasse aqueuse chauffée pendant quelque temps au réfrigérant ascendant avec l'alcool bromallylique, lui enlève une molécule d'acide bromhydrique, et le convertit en alcool propargylique



Le produit de la réaction est saturé de gaz carbonique, puis distillé. On le sépare en ajoutant du carbonate de potassium, on le sèche et on le rectifie (Henry, *Bull. soc. chim.*, 17, p. 410).

C'est un liquide incolore, soluble dans l'eau, bouillant à 114°. Il s'unit avec l'acide bromhydrique en régénérant l'alcool allylique monobromé. Il se combine également avec le brome, mais les produits qu'il forme ne peuvent être purifiés. Il précipite le chlorure de cuivre ammoniacal en jaune, le nitrate d'argent en blanc, et ces composés, comparables à ceux que donne l'acétylène, détonent quand on les chauffe.

La potasse alcoolique le dédouble nettement en acide formique, hydrogène et acétylène

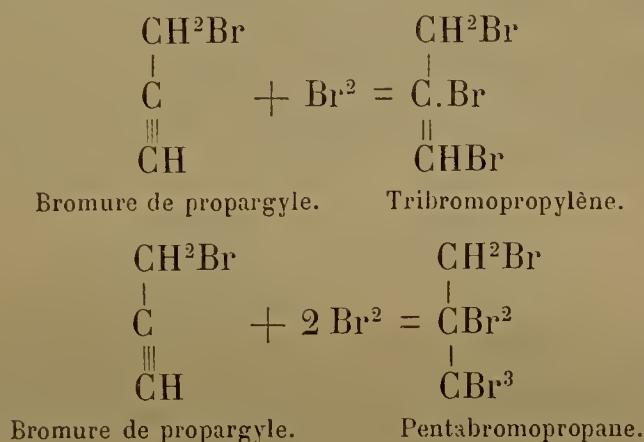


ÉTHERS PROPARGYLIQUES.

463. — Le *chlorure de propargyle* C^3H^3Cl se forme par l'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool propargylique. C'est un

liquide incolore, d'odeur désagréable, insoluble dans l'eau. Il bout à 65°.

Le *bromure* C^3H^3Br, s'obtient de même; il bout à 88-90°. Il s'unit directement avec le brome en donnant du tribomopropylène et du pentabromopropane

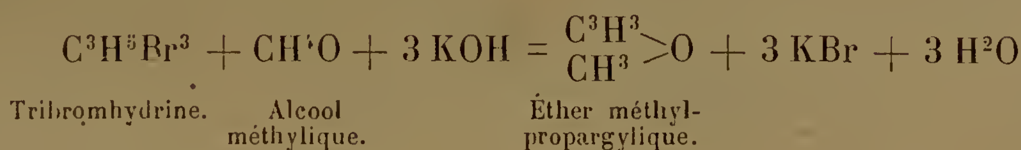


L'*iodure* C^3H^3I s'obtient par l'action de l'iode et du phosphore sur l'alcool propargylique. Il cristallise en aiguilles blanches fusibles à 48°.

L'*acétate* se forme par l'action du chlorure d'acétyle sur l'alcool propargylique. Il est liquide et bout à 124°.

OXYDES PROPARGYLIQUES

464. — L'éther *méthylpropargylique* $\begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^3 \end{matrix}\!\!>O$ se forme quand on fait bouillir pendant quelques heures de la tribromhydrine glycérique avec de la potasse en solution dans l'alcool méthylique.



C'est un liquide incolore, bouillant à 61°, donnant un précipité jaune avec le nitrate d'argent ammoniacal.

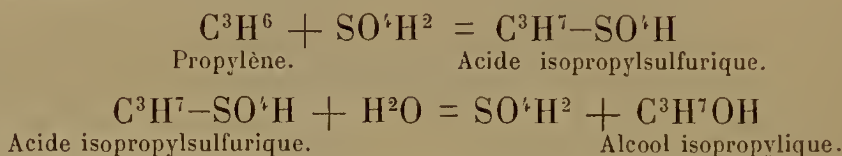
L'éther *éthylpropargylique* $\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^3H^3 \end{matrix}\!\!>O$ se prépare comme le précédent, en remplaçant l'alcool méthylique par l'alcool ordinaire. C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, bouillant à 81°. Il précipite également par le nitrate d'argent ammoniacal, et par le chlorure cuivreux en solution dans l'ammoniaque.



ALCOOL ISOPROPYLIQUE CH^3—$CH.OH$—CH^3

465. — L'alcool isopropylique a été découvert par M. Friedel en 1862 dans l'hydrogénation de l'acétone (*Ann. Chim. Phys.* (4), t. XVI, p. 379). C'est le premier des alcools secondaires connus.

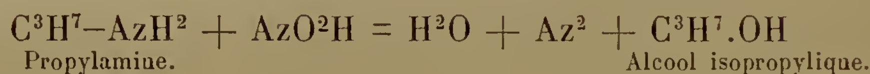
Il prend naissance lorsque l'on soumet l'acétone à l'action de l'hydrogène naissant. M. Berthelot l'a obtenu en traitant le propylène par l'acide sulfurique concentré, et distillant le produit avec de l'eau



$$C^3H^6 + SO^4H^2 = C^3H^7{-}SO^4H$$
Propylène. Acide isopropylsulfurique.

$$C^3H^7{-}SO^4H + H^2O = SO^4H^2 + C^3H^7OH$$
Acide isopropylsulfurique. Alcool isopropylique.

Il se forme encore lorsque l'on traite le propyl ou l'isopropylamine par l'acide nitreux

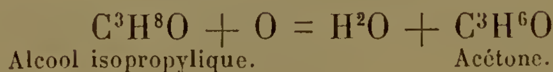


$$C^3H^7{-}AzH^2 + AzO^2H = H^2O + Az^2 + C^3H^7.OH$$
Propylamiue. Alcool isopropylique.

Pour le préparer, on dispose de l'acétone (3 parties) au-dessus d'une solution saturée de carbonate de sodium, et on y jette peu à peu du sodium (1 partie). On décante la couche insoluble, on le sèche et on la rectifie.

L'alcool isopropylique est un liquide incolore, soluble dans l'eau, bouillant à 86°. Il retient l'eau avec la plus grande énergie et semble même former des hydrates. L'hydrate $2C^3H^8O,H^2O$ a sensiblement le point d'ébullition et la composition de l'alcool éthylique.

A l'oxydation, il régénère l'acétone qui lui a donné naissance.



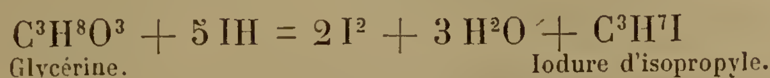
$$C^3H^8O + O = H^2O + C^3H^6O$$
Alcool isopropylique. Acétone.

mais une oxydation plus profonde le scinde en acides formique et acétique, sans qu'il puisse donner d'acide à 3 atomes de carbone.

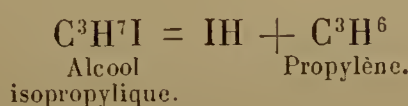
ÉTHERS ISOPROPYLIQUES

466. — Le *chlorure d'isopropyle* C^3H^7Cl prend naissance par l'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool isopropylique. Il bout à 36°. Le *bromure* s'obtient de même et bout à 60°. L'*iodure* s'obtient en distillant un mélange de 300 parties d'iode, de

glycérine (200 parties), de phosphore (55 parties) avec 160 parties d'eau. Il se forme de l'acide iodhydrique qui réduit la glycérine


$$C^3H^8O^3 + 5\,IH = 2\,I^2 + 3\,H^2O + C^3H^7I$$
Glycérine. Iodure d'isopropyle.

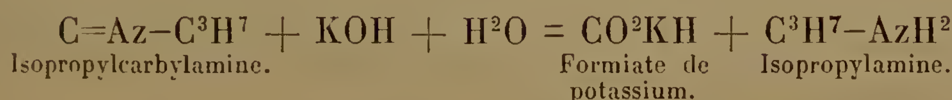
Le produit de la distillation est lavé à l'eau, séché, et purifié par distillation. L'iodure d'isopropyle est un liquide incolore, bouillant à 89°. Il régénère facilement l'alcool isopropylique, et peut être employé pour sa préparation. Lorsqu'on le chauffe, il se dédouble en propylène et acide iodhydrique


$$C^3H^7I = IH + C^3H^6$$
Alcool isopropylique. Propylène.

L'*oxyde d'isopropyle* $(C^3H^7)^2O$ s'obtient en traitant l'iodure d'isopropyle par l'oxyde d'argent ou la potasse. C'est un liquide insoluble dans l'eau, bouillant à 60-62°, ayant une odeur de menthe.

ISOPROPYLAMINE

467. — L'isopropylcarbylamine se détruit par la potasse en donnant du formiate de potassium et de l'isopropylamine (A. Gautier)


$$C{=}Az{-}C^3H^7 + KOH + H^2O = CO^2KH + C^3H^7{-}AzH^2$$
Isopropylcarbylamine. Formiate de potassium. Isopropylamine.

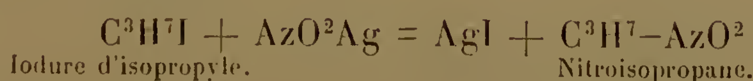
C'est un liquide incolore, d'odeur ammoniacale, très soluble dans l'eau, bouillant à 32°. Son chlorhydrate cristallise en cubes fusibles à 139°.

La *diisopropylamine* $(C^3H^7)^2AzH$ se forme en même temps que la base précédente par l'action à 100° de l'ammoniaque sur l'azotate d'isopropyle (Silva). C'est un liquide peu soluble dans l'eau, bouillant à 84°. Son chlorhydrate forme de longues aiguilles déliquescentes.


NITROISOPROPANE

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.AzO^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

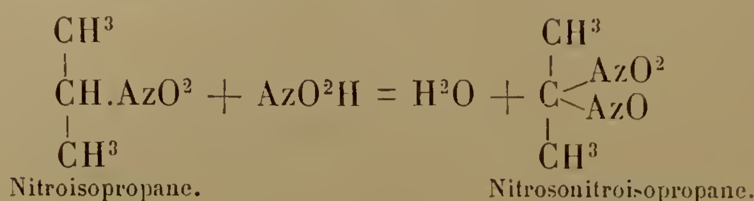
468. — Il se produit lorsque l'on traite l'iodure d'isopropyle par le nitrite d'argent


$$C^3H^7I + AzO^2Ag = AgI + C^3H^7{-}AzO^2$$
Iodure d'isopropyle. Nitroisopropane.

C'est un liquide incolore, bouillant à 115-118°. Il se dissout

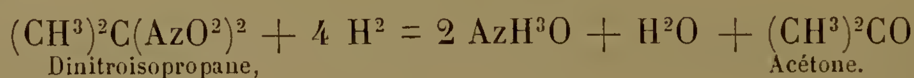
dans les alcalis avec lesquels il forme des combinaisons définies.

Lorsque l'on ajoute du nitrite de potassium à une solution alcaline de nitroisopropane et que l'on acidule par l'acide sulfurique étendu, la solution se colore en bleu et il se sépare une poudre blanche de *nitroso-nitroisopropane*



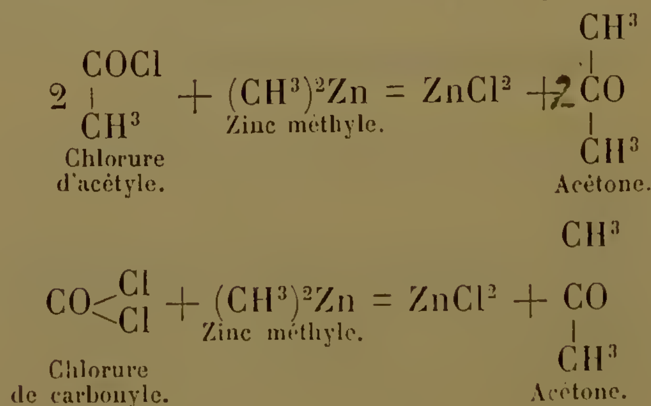
qui est soluble dans l'alcool et s'en dépose en prismes incolores, fusibles à 76°, se décomposant à température élevée. Ce corps est incolore à l'état solide, et bleu foncé quand il est rendu liquide, soit par fusion, soit par dissolution.

L'acide chromique l'oxide en solution acétique, et le convertit en *dinitroisopropane* $\frac{CH^3}{CH^3}{>}C\,(AzO^2)^2$. Celui-ci cristallise en octaèdres fusibles à 53°, bouillant à 185°, se sublimant déjà à la température ordinaire. Il est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines. Il ne peut en effet former de composés métalliques, les deux atomes d'hydrogène du groupe CH^2 étant tous deux substitués par des groupes AzO^2, comme le montre sa facile transformation en acétone et hydroxylamine par l'action de l'étain et l'acide chlorhydrique.



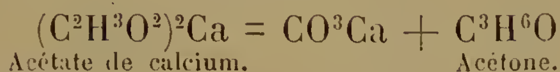


469. — L'acétone se forme dans de très nombreuses réactions. Elle prend naissance dans l'action du zinc méthyle sur le chlorure d'acétyle ou sur le chlorure de carbonyle



Le premier mode de formation lui a valu le nom de *méthyle-acétyle*, le second celui de *diméthylcarbonyle*.

On la prépare encore par la distillation sèche des acétates de calcium et de plomb



$$(C^2H^3O^2)^2Ca = CO^3Ca + C^3H^6O$$

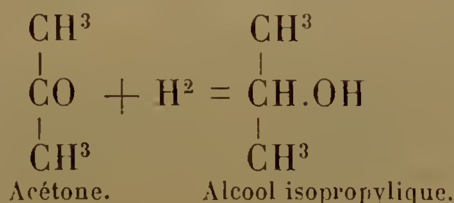
Acétate de calcium. Acétone.

Enfin, on le rencontre en grande quantité dans les produits de distillation du bois, et c'est de là que l'on la retire habituellement par distillation fractionnée.

Pour purifier l'acétone du commerce, on la distille au bain-marie avec un peu de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, et on rectifie le produit distillé sur le carbonate de potassium. Il est encore préférable d'agiter l'acétone du commerce avec du bisulfite de sodium, d'essorer à la trompe la combinaison cristalline qui se forme, de la sécher à l'air et de la décomposer par la soude caustique.

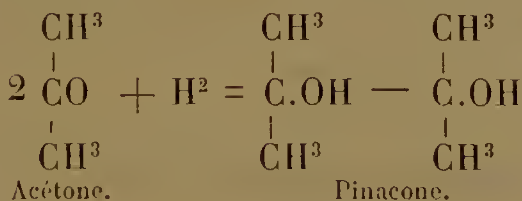
Propriétés. — L'acétone est un liquide incolore, d'odeur éthérée, bouillant à 56°. Sa densité à 0° est 0,814. Elle est soluble dans l'eau en toutes proportions, ainsi que dans l'alcool et l'éther.

L'hydrogène naissant dégagé par le sodium la convertit en alcool isopropylique (Friedel)



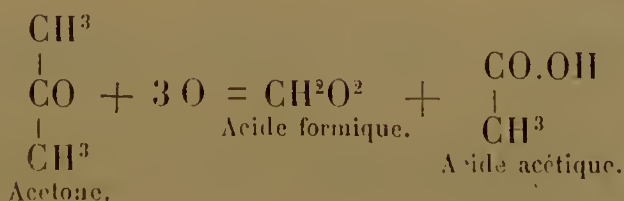
Acétone. Alcool isopropylique.

Il se forme en même temps de la *pinacone*



Acétone. Pinacone.

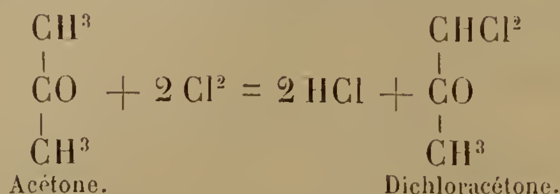
Les réactifs oxydants scindent l'acétone en acides formique et acétique



Acide formique. Acide acétique.

Acetone.

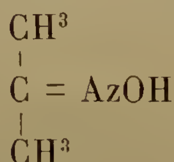
Le chlore et le brome donnent avec l'acétone des dérivés chlorés et bromés où les groupes CH^3 sont attaqués



Le perchlorure de phosphore remplace au contraire l'atome d'oxygène par deux de chlore en donnant le méthylchloracétol (voir plus loin).

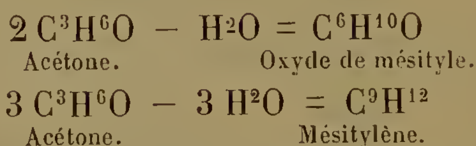
L'acétone s'unit avec le bisulfite de sodium et forme avec lui une combinaison cristallisée en lamelles très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Avec l'ammoniaque elle fournit un grand nombre de bases complexes que nous étudierons plus loin.

L'hydroxylamine donne avec l'acétone l'*acétoxime*



qui cristallise en prismes incolores, très solubles dans l'eau, ayant l'odeur du chloral, fondant à 58° et bouillant à 135°.

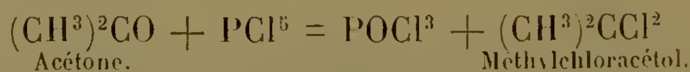
Les déshydratants énergiques tels que l'acide sulfurique, transforment l'acétone en oxide de mésityle, puis en mésitylène (Kane)



Le premier est une acétone non saturée de la série grasse, mais le second est un hydrocarbure de la série aromatique, et cette synthèse importante nous servira plus tard dans l'étude des isoméries des dérivés de la benzine.

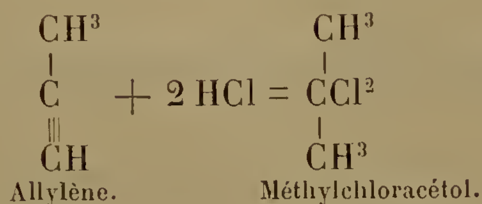


470. — Le perchlorure de phosphore réagit très vivement sur l'acétone (Friedel)



Le produit de la réaction est distillé, lavé avec de l'eau légèrement alcaline, séché et rectifié

On obtient le même composé par l'action du chlore sur le chlorure d'isopropyle et par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'allylène



$$\begin{matrix} CH^3 & & CH^3 \\ | & & | \\ C & + 2\,HCl = & CCl^2 \\ ||| & & | \\ CH & & CH^3 \end{matrix}$$

Allylène. Méthylchloracétol.

C'est un liquide incolore, bouillant à 70°. L'eau le convertit de nouveau en acétone. La potasse alcoolique le transforme en propylène monochloré



$$CH^3{-}CHCl = CH^2$$

liquide incolore bouillant à 130°.

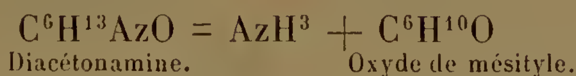
Le *méthylbromacétol* s'obtient de même. Il bout à 113-116°.

ACÉTONAMINES

471. — L'acétone s'unit avec l'ammoniaque et les amines en donnant des produits basiques dont les plus importants sont la diacétonamine $C^6H^{13}AzO$ et la triacétonamine $C^9H^{17}AzO,H^2O$ (Heintz).

Pour obtenir la *diacétonamine*, on laisse réagir pendant plusieurs semaines l'ammoniaque sur l'acétone. On sature ensuite par l'acide oxalique sec et on épuise par l'alcool, qui abandonne par évaporation l'oxalate acide de diacétonamine. Les eaux mères renferment l'oxalate de triacétonamine. On obtient les bases libres en décomposant les oxalates par la soude caustique et épuisant par l'éther.

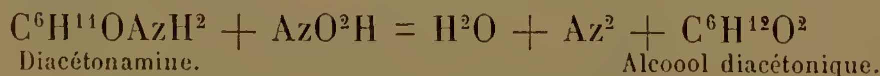
La diacétonamine est un liquide fortement alcalin, peu soluble dans l'eau, formant des sels bien cristallisés. La chaleur la décompose d'après l'équation



$$C^6H^{13}AzO = AzH^3 + C^6H^{10}O$$

Diacétonamine. Oxyde de mésityle.

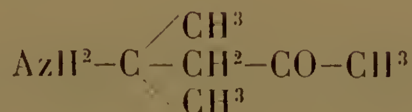
L'acide nitreux la convertit en alcool diacétonique



$$C^6H^{11}OAzH^2 + AzO^2H = H^2O + Az^2 + C^6H^{12}O^2$$

Diacétonamine. Alcoool diacétonique.

Cette réaction montre que c'est une base primaire, et permet de lui attribuer la formule

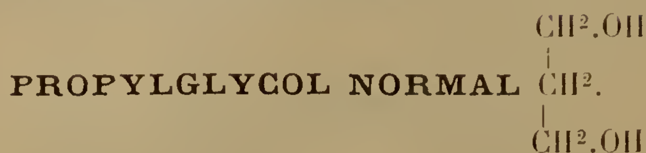


$$AzH^2{-}C\begin{smallmatrix} \diagup CH^3 \\ -CH^2{-}CO{-}CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{smallmatrix}$$

La *triacétonamine* se dépose de l'éther aqueux en tables quadratiques renfermant une molécule d'eau, fusibles à 58°. L'éther

anhydre l'abandonne en aiguilles fusibles à 40°. L'acide nitreux la convertit en *nitrosotriacétanomine*.

PROPYLGLYCOL NORMAL



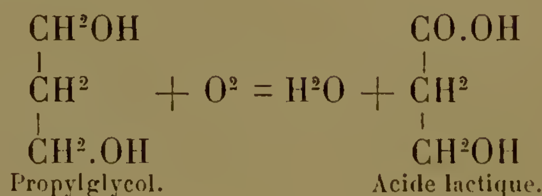
472. — Le propylglycol normal et les composés qui s'y rattachent dérivent du propane par substitution dans les deux groupes CH^3. On connaît un isomère de ce composé, l'isopropylglycol ou propylglycol ordinaire, où la substitution a lieu dans un groupe CH^3 et dans un groupe CH^2.

Le propylglycol normal a été découvert par Reboul et Géromont par la saponification de l'acétate. Freund l'a rencontré dans les produits de fermentation de la glycérine sous l'influence du *bacillus butylicus*.

On fait bouillir pendant une heure 1 kilog. de glycérine avec 10 litres d'eau, 1 gramme de phosphate de potassium, $0^{gr},2$ de sulfate de magnésium, 16 grammes de phosphate d'ammonium et 200 grammes de craie, puis on ensemence le mélange avec du *bacillus butylicus* (1) et on maintient à 37°.

La fermentation est assez vive, il se forme une mousse épaisse qui tombe au bout de 10 à 12 jours. On met de côté le précipité qui renferme les spores du bacille et on distille le liquide surnageant, pour séparer l'alcool butylique normal. On neutralise les sels de calcium par l'acide sulfurique, on chasse les acides volatils par un courant de vapeur d'eau, on neutralise le résidu et on l'évapore à consistance sirupeuse. Par distillation on en retire le propylglycol.

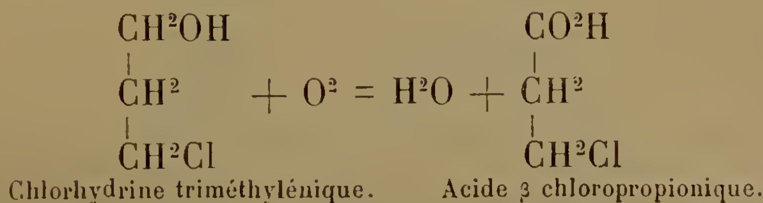
C'est un liquide incolore, épais, soluble dans l'eau et l'alcool, bouillant à 216°. Sa densité à 19° est 1,053. Il fournit par oxydation l'acide éthylénolactique



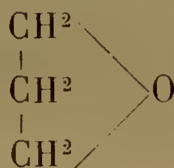
(1) Pour se procurer le ferment nécessaire, on fait à l'avance macérer du foin dans une petite quantité de ce même liquide. Il se développe des moisissures formées de *bacillus butylicus* et de *bacillus subtilis*. On reconnaît le premier à ce qu'il est plus grand et qu'il se colore en violet par l'iode. On enlève ce ferment et on le cultive dans une solution semblable. Après plusieurs cultures, on l'obtient suffisamment pur pour ensemencer la liqueur définitive



473. — Ce composé se forme quand on sature le propylglycol par l'acide chlorhydrique et que l'on chauffe ensuite à 100° pendant quelques heures. C'est un liquide incolore, bouillant à 160°, soluble dans 2 fois son volume d'eau. Il se convertit par oxydation en acide β chloropropionique



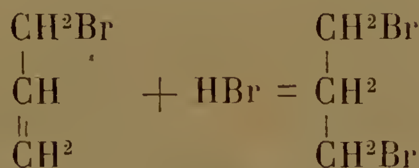
La potasse caustique la convertit en *oxyde de triméthylène*



liquide incolore, soluble dans l'eau, bouillant à 50°.

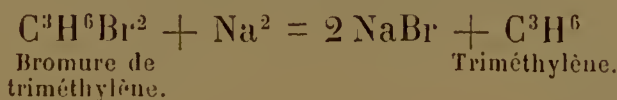


474. — L'acide bromhydrique concentré s'unit à 100° avec le bromure d'allyle en donnant un mélange de bromure de propylène et de bromure de triméthylène (Reboul)



que l'on peut séparer par fractionnement.

C'est un liquide incolore, bouillant à 160°. Le sodium l'attaque et le convertit en triméthylène,

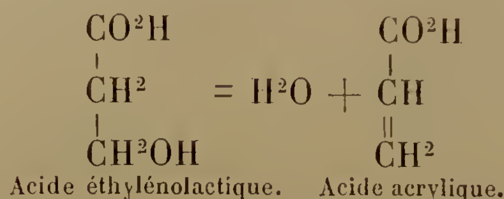




475. — L'oyxdation du propylglycol normal fournit l'acide

éthylénolactique. Il existe aussi en petite quantité dans le suc gastrique altéré.

On peut également le préparer en traitant l'acide biiodopropionique par l'oxyde d'argent humide. C'est un liquide sirupeux incolore, se dédoublant quand on le chauffe en eau et acide acrylique

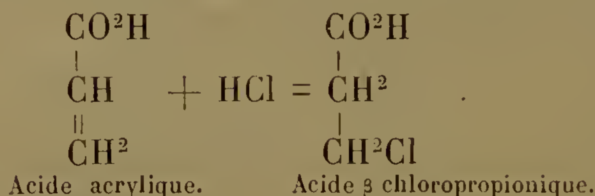


ce qui lui a valu également le nom d'acide *hydracrylique*. L'acide iodhydrique le convertit en acide β iodo-propionique. Le *sel de sodium* est anhydre, fusible à 142°. A 200° il perd une molécule d'eau et se convertit en acrylate de sodium.

Le *sel de zinc* $(C^3H^5O^3)^2Zn$, 4 H^2O, forme de gros cristaux solubles dans leur poids d'eau.

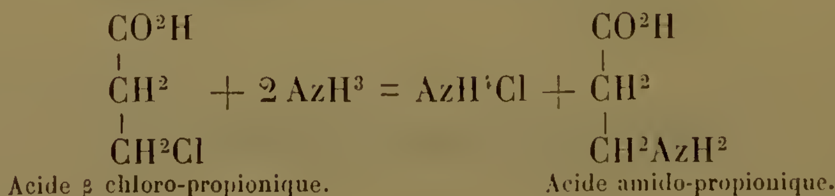
ACIDES PROPIONIQUES β SUBSTITUÉS

476. — Ces acides peuvent être envisagés comme les éthers de l'acide éthylénolactique dont le groupe alcoolique serait éthérifié ; et de fait, on peut les obtenir par l'action des acides sur l'acide éthylénolactique. On les obtient plus facilement par la combinaison directe de l'acide acrylique avec les hydracides



L'acide β *chloro-propionique* cristallise en prismes fusibles à 40°. L'acide β *bromo-propionique* fond à 61°,5, et l'acide β *iodo-propionique* cristallise en lamelles fusibles à 82°.

Ces acides, se convertissent en acide β *amido-propionique* lorsqu'on l'on les chauffe avec l'ammoniaque

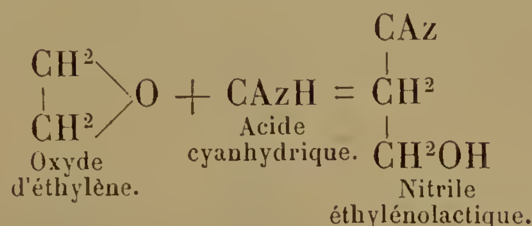


Celui-ci cristallise en petits prismes clinorhombiques solubles

dans l'eau, insolubles dans l'alcool, se sublimant quand on les chauffe avec précaution.

NITRILE ÉTHYLÈNOLACTIQUE

477. — L'oxyde d'éthylène se combine avec l'acide cyanhydrique anhydre quand on les chauffe à 50°



Ce nitrile est un liquide incolore, bouillant à 220°, soluble dans l'eau en toutes porportions. Lorsquon le chauffe avec de l'acide chlorhydrique étendu, il se transforme en acide éthylénolactique et acide acrylique qui en dérive par perte d'eau.

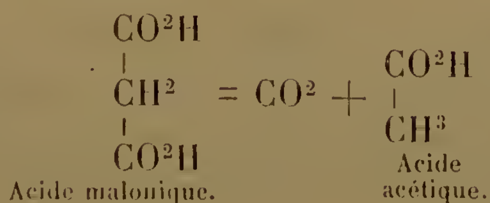
ACIDE MALONIQUE



478. — C'est le second produit d'oxydation du glycol propylique normal. On l'obtient dans l'oxydation de l'acide malique par l'acide chromique (Dessaignes), mais il se forme plus facilement par saponification de l'acide cyanacétique.

On dissout 100 parties d'acide monochloracétique dans 200 grammes d'eau, on neutralise par 75 grammes de carbonate de potassium, et on chauffe au bain-marie avec 75 grammes de cyanure de potassium pur. Une fois la réaction terminée, on laisse refroidir, on sépare les chlorures de potassium et d'ammonium formés, on concentre le liquide au bain-marie, et on épuise par l'éther qui abandonne l'acide malonique par évaporation.

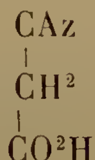
Il cristallise en tables fusibles à 132°, se décomposant à une température plus élevée, facilement solubles dans l'eau et l'alcool. Le chlore et le brome le transforment en produits de substitution. Un grand nombre de réactifs le dédoublent en acides carbonique et acétique



Le sel de baryum $C^3H^2O^2Ba,H^2O$ est peu soluble dans l'eau ; il forme des cristaux mamelonnés. Le sel de calcium $2\,C^3H^2O^2Ca, 7H^2O$ cristallise en prismes incolores.

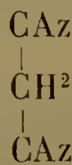
NITRILE MALONIQUE

479. — Il existe deux nitriles maloniques, l'acide *cyanacétique*



dont nous avons indiqué la préparation à propos de l'acide malonique ; pour l'isoler, après avoir fait réagir le cyanure de potassium, on neutralise par l'acide chlorhydrique et on épuise par l'éther. Il forme une masse cristalline incolore, fusible à 80° et se dédoublant à 165° en acide carbonique et acétonitrile.

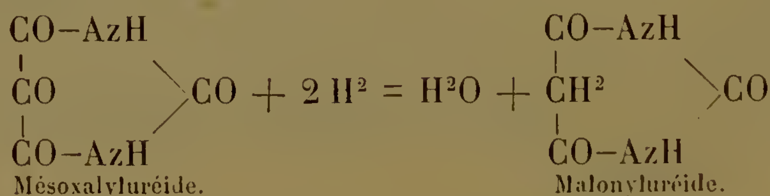
Le *nitrile malonique* proprement dit



s'obtient en déshydratant le sel ammoniacal du précédent par l'anhydride phosphorique. C'est un corps solide fondant à + 30° bouillant à 218°. Ce corps est l'homologue immédiat du cyanogène et présente cependant avec lui une différence de 244° dans les points d'ébullition (L. Henry).

MALONYLURÉIDE

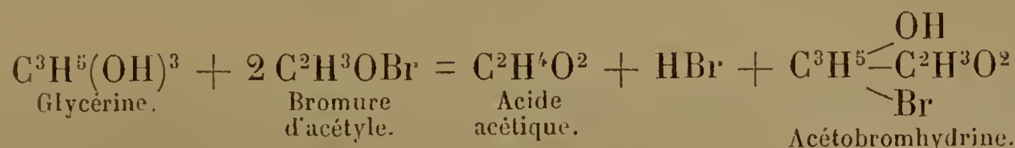
480. — Ce composé est plus connu sous le nom d'*acide barbiturique*. Il prend naissance par réduction de l'alloxane



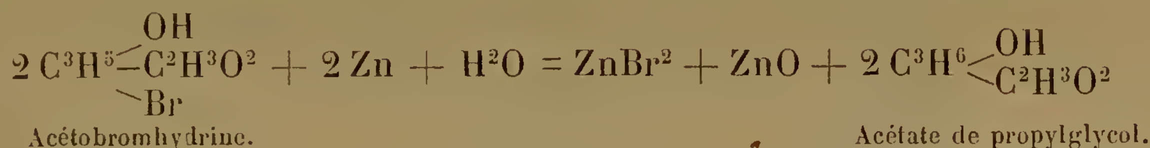
Il cristallise en prismes volumineux solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. Les alcalis le dédoublent facilement en acide malonique et urée, ou ses produits de décomposition, l'acide carbonique et l'ammoniaque.



481. — Le propylglycol a été obtenu par Wurtz au moyen du bromure de propylène, en appliquant la méthode qui lui a permis d'obtenir le glycol ordinaire. Mais on peut l'obtenir directement par réduction de la glycérine ou de ses éthers. La glycérine, traitée par le bromure d'acétyle fournit une acéto-bromhydrine



Celle-ci bout environ à 175°. Le produit obtenu après une seule distillation, est additionné de zinc cuivré (1), puis mis à bouillir avec de la potasse pour saponifier l'acétate de propylglycol

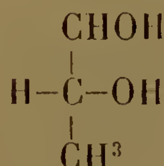


On sature la potasse par l'acide carbonique et on épuise par l'alcool qui dissout le propylglycol (M. Hanriot).

L'amalgame de sodium transforme également la glycérine en propylglycol. On chauffe doucement de la glycérine (3 p.) avec de l'amalgame de sodium (renfermant 1 p. de Na). Quand le dégagement d'hydrogène a cessé, on décante le mercure et on distille la masse gommeuse qui reste. Il distille un liquide aqueux qui, soumis à la distillation fractionnée, laisse passer le propylglycol entre 170 et 180°. Le rendement atteint 16 p. 100 de la théorie. On peut encore remplacer le sodium par la soude caustique, mais le rendement n'est plus alors que de 9 p. 100 (Belohoubek).

Le propylglycol est un liquide incolore, épais, soluble dans l'eau et l'alcool, bouillant à 188°.

Le propylglycol pourrait avoir une action sur la lumière polarisée, car il présente un atome de carbone asymétrique



et cependant, préparé par les moyens que nous avons indiqués,

(1) On obtient le zinc cuivré en trempant des lames de zinc extrêmement minces dans une solution de 2 0/0 de sulfate de cuivre.

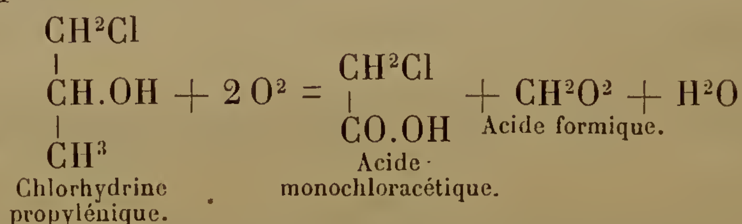
il n'a pas de pouvoir rotatoire. M. Lebel a supposé qu'il était formé d'un mélange de propylglycols droit et gauche, et il a constaté que le *Bacterium termo*, cultivé sur du propylglycol étendu, attaque l'isomère droit de préférence et permet d'obtenir un propylglycol lévogyre.

Par oxydation le propylglycol donne de l'acide lactique ordinaire, et peut-être de l'acide pyruvique.

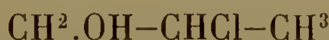
On obtient son éther chlorhydrique



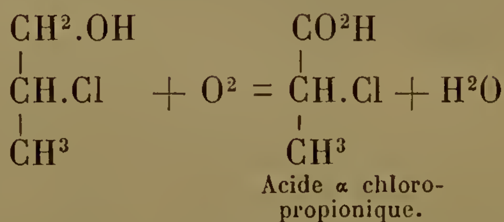
en dissolvant le chlorure d'allyle dans l'acide sulfurique concentré, et distillant avec l'eau le produit de la réaction. C'est un liquide incolore, bouillant à 127°, donnant par oxydation l'acide monochloracétique



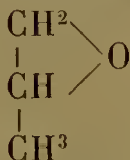
On connaît un isomère de ce composé que l'on obtient par combinaison directe du propylène et de l'acide hypochloreux et qui a pour formule



Il bout également à 127°, et donne à l'oxydation l'acide chloropropionique



Ces deux monochlorhydrines s'obtiennent mélangées quand on traite le propylglycol par l'acide chlorhydrique. La potasse les décompose avec formation d'oxyde de propylène



liquide incolore, bouillant à 35°, s'unissant directement aux acides pour donner les éthers du propylglycol, et à l'hydrogène naissant en formant l'alcool isopropylique.

ÉTHERS DU PROPYLGLYCOL

482. — Le *chlorure de propylène*





s'obtient par union directe du propylène et du chlore. Il se produit également par l'action du chlore sur le propane ou sur le chlorure d'isopropyle. C'est un liquide incolore, bouillant à 96°,8. Sa densité à 14° est 1,1656. La potasse alcoolique lui enlève de l'acide chlorhydrique en donnant un mélange des deux *propylènes chlorés*



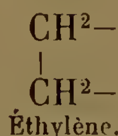
Le premier bout à 35°, le second à 23°.

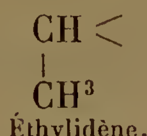
Le *bromure de propylène* est comparable au chlorure et se forme de même.

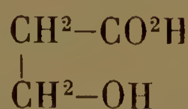
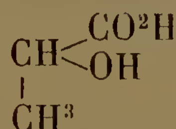
Il bout à 141°,6. Sa densité à 17° est 1,946. Les *propylènes bromés* correspondant aux propylènes chlorés bouillent : le premier à 59°,5, le second à 48°.



483. — L'acide lactique ordinaire est souvent appelé acide éthylidénolactique parce qu'il se rattache à l'éthylidène, comme son isomère à l'éthylène

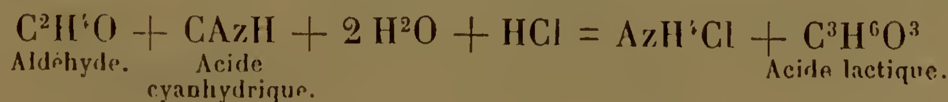




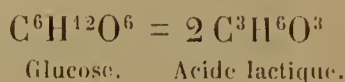
Il se forme par oxydation du propylglycol, par hydratation de son nitrile, le cyanhydrate d'aldéhyde (A. Gautier et Simpson).

On abandonne un mélange d'aldéhyde et d'acide cyanhydrique aqueux jusqu'à ce que l'odeur d'acide cyanhydrique ait disparu



Le mélange est évaporé au bain-marie, puis repris par l'éther qui ne dissout que l'acide lactique

La méthode la plus avantageuse pour l'obtenir consiste dans la décomposition du glucose sous l'influence du ferment lactique.



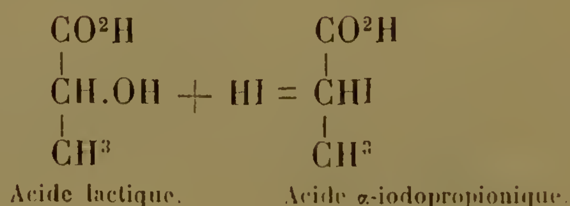
et voici, d'après Bensch, le procédé qui donne les meilleurs rendements.

On dissout 3 kilogrammes de sucre de canne et 15 grammes d'acide tartrique dans 13 litres d'eau bouillante et on attend un jour environ ; le sucre s'est interverti et converti en glucose. On ajoute alors 60 grammes de fromage pourri délayé dans 4 litres de lait, et 1 k. 5 de craie pulvérisée, puis l'on abandonne le tout à la température de 35°. Au bout de 8 à 10 jours, le liquide est pris en une bouillie épaisse de lactate de calcium. On y ajoute 10 litres d'eau bouillante et 15 grammes de chaux vive, on fait bouillir une demi-heure et on passe sur une toile. Le liquide, concentré par évaporation, abandonne le lactate de calcium à l'état cristallin. Le sel est exprimé et lavé à trois reprises avec $\frac{1}{10}$ de son poids d'eau.

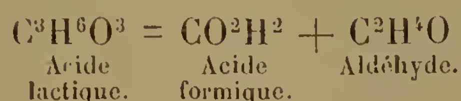
Pour le convertir en acide lactique, on le dissout dans deux fois son poids d'eau bouillante, on y ajoute $\frac{1}{10}$ d'acide sulfurique, on filtre sur une toile, et on met bouillir avec $\frac{1}{8}$ de carbonate de zinc, puis on filtre. Il se dépose par refroidissement du lactate de zinc qui fournit l'acide lactique pur quand on le décompose par l'hydrogène sulfuré.

L'acide lactique renferme toujours de l'eau; lorsque l'on veut évaporer dans le vide sa solution concentrée, elle se décompose en *lactide* et en eau. C'est un liquide incolore, épais, se décomposant quand on le chauffe; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

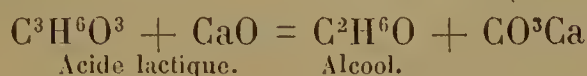
Les acides étendus le convertissent en produits de substitution de l'acide propionique (Lautemann)



L'acide sulfurique concentré le transforme en acide formique et aldéhyde



La chaux en excès le convertit en alcool (M. Hanriot)



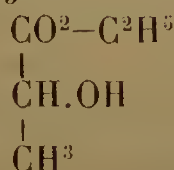
Les réactifs oxydants le décomposent en acides formique et acétique.

Tous les lactates sont solubles dans l'eau ; ils cristallisent généralement mal, sauf le sel de zinc ; les lactates alcalins sont gommeux. Le *lactate de calcium* $(C^3H^5O^3)^2Ca, 5H^2O$, cristallise en aiguilles mamelonnées ; il est très soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Le *lactate de zinc* $(C^3H^5O^3)^2Zn, 3H^2O$, forme des aiguilles peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool.

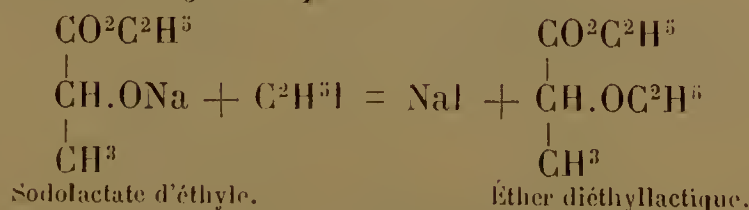
ÉTHERS LACTIQUES

484. — L'acide lactique étant à la fois acide et alcool peut former deux sortes d'éthers, les uns avec les alcools, les autres avec les acides.

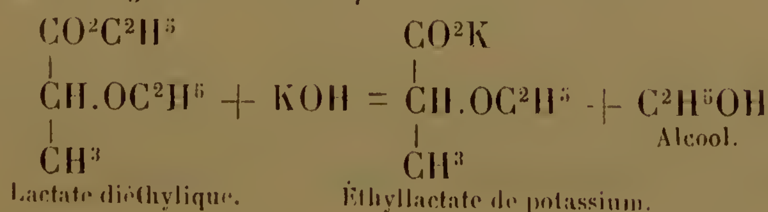
On obtient le *lactate d'éthyle*



en chauffant à 170° une solution alcoolique d'acide lactique. C'est un liquide incolore, bouillant à 155° ; l'eau le dédouble rapidement en acide lactique et alcool. Le sodium se dissout dans le lactate d'éthyle, et si l'on traite le produit par l'iodure d'éthyle, on obtient l'*éther diéthyllactique*

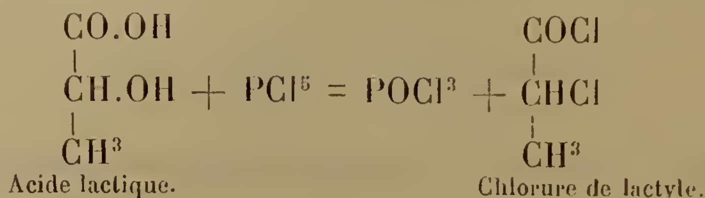


liquide incolore bouillant à 156°. La potasse le saponifie et le transforme en *éthyllactate de potassium*



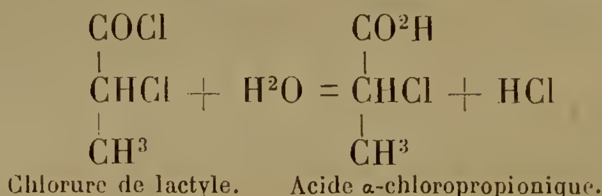
celui-ci, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'*acide éthyllactique*, acide énergique, isomère avec l'éther lactique.

Lorsque l'on traite l'acide lactique par le perchlorure de phosphore, les deux oxhydriles sont remplacés par du chlore



Acide lactique. Chlorure de lactyle.

et le *chlorure de lactyle* $C^3H^4OCl^2$ est à la fois chlorure d'acide et chlorure d'alcool. C'est un liquide incolore, non distillable, que l'eau décompose avec formation d'acide *α-chloropropionique*



Chlorure de lactyle. Acide α-chloropropionique.

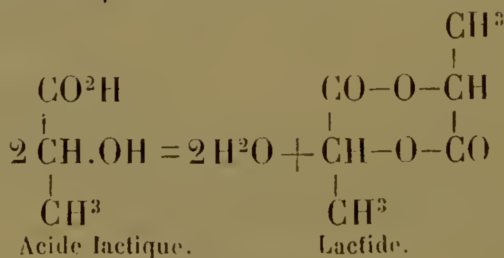
que l'on peut encore envisager comme un éther chlorhydrique de l'acide lactique.

L'acide α-chloropropionique s'obtient plus facilement en traitant l'acide propionique par le chlore. C'est un liquide incolore, bouillant à 186°. Il est soluble dans l'eau en toutes proportions. Son éther éthylique bout à 144°; il est peu soluble dans l'eau.

L'acide α-bromopropionique s'obtient en distillant l'acide lactique avec de l'acide bromhydrique concentré, ou en chauffant à 100° l'acide propionique avec du brome. C'est un liquide incolore, bouillant à 202°, se prenant à — 17° en une masse cristalline.

ANHYDRIDES LACTIQUES

485. — L'acide lactique, à la fois acide et alcool, peut former un anhydride que l'on appelle le *lactide*. On l'obtient en chauffant rapidement l'acide lactique dans une cornue



Acide lactique. Lactide.

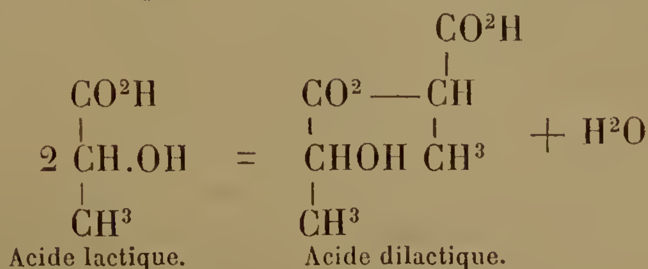
Il distille de l'eau et un peu d'acide lactique, tandis que le lactide vient se condenser dans le col de la cornue (Pelouze).

On le purifie par cristallisation dans l'alcool.

Le lactide cristallise en lames rhomboïdales fusibles à 107°, bouillant à 250°.

L'ébullition prolongée avec l'eau le convertit en acide lactique. L'ammoniaque le transforme en lactamide.

L'*acide dilactique* se forme par réunion de deux molécules d'acide lactique avec perte d'une seule molécule d'eau (Pelouze)



Acide lactique. Acide dilactique.

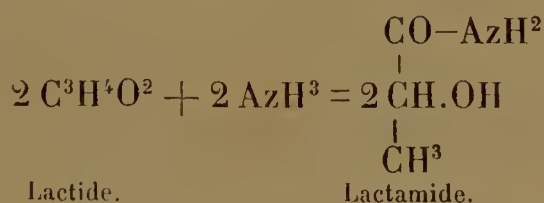
aussi l'a-t-on aussi appelé *éther lactyllactique*. Il se forme quand on chauffe l'acide lactique à 150° ou quand on fait réagir l'acide α-bromo-propionique sur le lactate de sodium. C'est un corps solide amorphe, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. L'ébullition avec l'eau leconvertit en acide lactique.

Son éther éthylique bout à 235°.

On conçoit qu'une condensation analogue puisse se produire sur un plus grand nombre de molécules d'acide lactique. On connaît en effet l'*acide trilactique* formé par trois molécules d'acide lactique avec perte de 2 molécules d'eau (Wurtz et Friedel).

AMIDES LACTIQUES

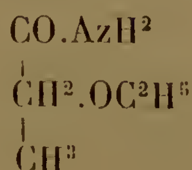
486. — Le lactide fixe l'ammoniaque et se transforme en *lactamide*



Lactide. Lactamide.

Celle-ci prend encore naissance quand on fait réagir l'éther lactique sur l'ammoniaque. Elle cristallise en prismes fusibles 74°, solubles dans l'eau et l'alcool.

L'éthylamine fournit une amide secondaire, l'*éthyllactamide* $C^3H^4OHO—AzH^2$, fusible à 48°. On connaît un isomère de celle-ci, à la fois amide et éther, qui est la *lactaméthane*

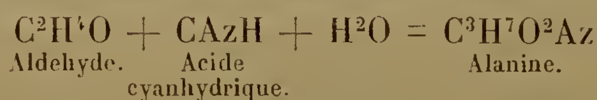


qui prend naissance par l'action de l'ammoniaque sur l'éther diéthyllactique. Elle fond à 62° et bout à 219° (Wurtz).



ACIDE AMIDOPROPIONIQUE $CO^2H - CH.AzH^2 - CH^3$

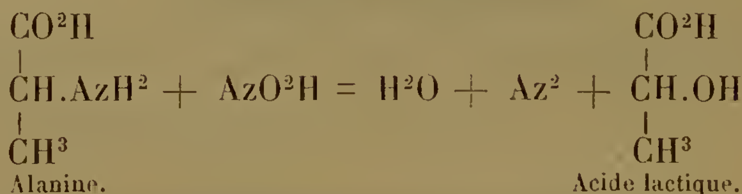
487. — Ce composé, homologue du glycocolle, a été découvert par Strecker, qui l'avait nommé *alanine*. Elle se forme quand on chauffe l'éther α-chloropropionique avec de l'ammoniaque. Elle prend également naissance dans l'action de l'eau de baryte sur la soie ou sur la gélatine (Schützenberger). On peut la préparer en chauffant une solution aqueuse de 100 grammes d'aldéhydate d'ammoniaque avec 50 grammes d'acide cyanhydrique anhydre et un excès d'acide chlorhydrique. On évapore la solution et on reprend par l'alcool qui dissout le chlorhydrate d'alanine; enfin on décompose celui-ci par l'hydrate de plomb (Strecker)



$$\underset{\text{Aldehyde.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} + H^2O = \underset{\text{Alanine.}}{C^3H^7O^2Az}$$

L'alanine cristallise en aiguilles dures, groupées en étoiles, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Elle fond en se décomposant. Une petite partie peut être sublimée sans décomposition.

L'acide nitreux la convertit en acide lactique



$$\underset{\text{Alanine.}}{CO^2H - CH.AzH^2 - CH^3} + AzO^2H = H^2O + Az^2 + \underset{\text{Acide lactique.}}{CO^2H - CH.OH - CH^3}$$

La distillation sèche la dédouble en acide carbonique et éthylamine

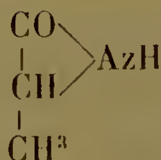


$$\underset{\text{Alanine.}}{C^3H^7AzO^4} = CO^2 + \underset{\text{Éthylamine.}}{C^2H^7Az}$$

Elle forme des sels bien cristallisés soit avec les bases, soit avec les acides, comme le glycocolle lui-même.

IMIDE ET NITRILE LACTIQUES

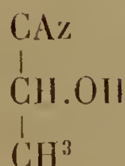
488. — La *lactimide*



$$CO - CH(CH^3) > AzH$$

prend naissance par perte d'eau, lorsque l'on chauffe à 200° de l'alanine dans un courant d'acide chlorhydrique. Elle cristallise en tables incolores, fusibles à 275°, facilement solubles dans l'eau et l'alcool.

Le *nitrile lactique*

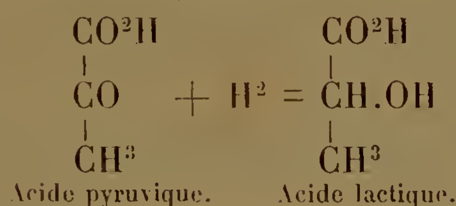


se forme par union directe de l'aldéhyde avec l'acide cyanhydrique anhydre. C'est un liquide incolore, bouillant à 183°, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se dissocie facilement en acide cyanhydrique et aldéhyde. L'acide chlorhydrique concentre le convertit en acide lactique (A. Gautier et M. Simpson).

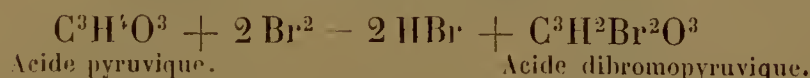


489. — L'*acide pyruvique* a été découvert en 1830 par Berzélius parmi les produits de la distillation sèche de l'acide tartrique. Le produit de cette distillation est fractionné; on recueille ce qui passe entre 165-170° et on le dessèche dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

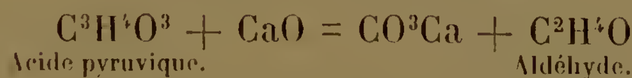
C'est un liquide incolore, épais, très soluble dans l'eau, bouillant à 165° en se décomposant partiellement. L'hydrogène naissant le convertit en acide lactique (Debus)



Le brome le convertit à 100° en acides bromopyruviques



La chaux en excès le transforme en aldéhyde (M. Hanriot)



Il forme des sels cristallisables qui deviennent gommeux quand on les chauffe.

ACIDE SARCOLACTIQUE

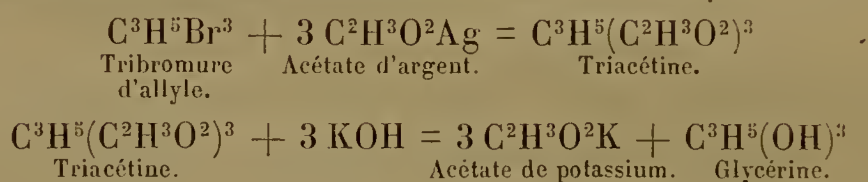
Les muscles contiennent un acide lactique auquel on a donné le nom d'acide sarcolactique. On peut l'extraire en suivant le procédé que nous avons indiqué pour la créatine § 293, en acidulant les eaux mères qui ont laissé déposer celles-ci par l'acide sulfurique, et épuisant par l'éther. L'éther, évaporé, laisse un résidu acide que l'on convertit en sel de zinc. Celui-ci est purifié par cristallisations.

L'acide sarcolactique paraît être un mélange d'acide lactique ordinaire avec un peu d'acide éthylidénolactique. Il se distingue principalement de l'acide lactique ordinaire par son pouvoir rotatoire qui serait de +3°,5 (Wislicenus). Il semble que dans certaines circonstances on puisse obtenir un acide lévogyre ayant un pouvoir rotatoire de — 2,4.

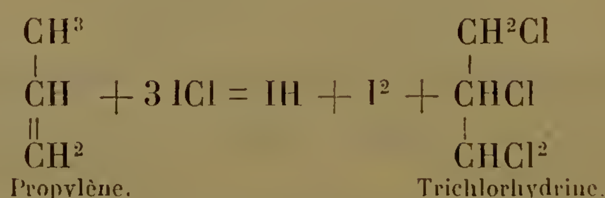
GLYCÉRINE



490. — La glycérine a été découverte en 1779 par Scheele qui l'obtint comme résidu de la préparation de l'emplâtre simple. Wurtz en fit la synthèse en partant du tribromure d'allyle.



Cette synthèse n'était pas totale, le bromure d'allyle étant préparé avec la glycérine elle-même. M. Friedel et Silva l'ont obtenu en traitant le propylène dérivé de l'alcool isopropylique par le chlorure d'iode. Il se forme ainsi de la trichlorhydrine



que l'on peut convertir en glycérine comme le tribromure d'allyle.

Les composés de la glycérine ont été principalement étudiés par Chevreul, Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* (3), t. XLI, p. 216) et Reboul (*Ann. Chim. Phys.* (3), LX, p. 32).

Scheele retirait la glycérine du liquide qui surnage l'emplâtre

simple lors de sa préparation, en le saturant d'hydrogène sulfuré pour séparer l'excès de plomb, filtrant et évaporant à une douce chaleur.

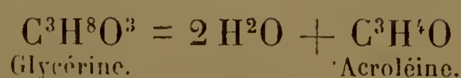
On la prépare aujourd'hui comme produit accessoire dans la fabrication des savons et des bougies stéariques. Lorsque le savon a été précipité par le sel marin, on décante les eaux mères alcalines, on les neutralise par l'acide sulfurique, on en neutralise l'excès par le carbonate de baryum, on filtre et on concentre ; le résidu est épuisé par l'alcool. Ce procédé est long et coûteux, aussi la presque totalité de la glycérine commerciale provient-elle de la fabrication des bougies. Les eaux mères de la saponification calcaire sont saturées par l'acide sulfurique, filtrées, puis concentrées. Le résidu, formé presque uniquement de glycérine, est distillé dans un courant de vapeur d'eau surchauffée; le liquide distillé fournit de la glycérine pure par concentration.

La glycérine cristallise en octaèdres fusibles à 17°. Elle reste facilement en surfusion, et pour la faire cristalliser, il faut la refroidir à 0° et y mettre un germe de glycérine. Elle bout à 275° en se décomposant partiellement, aussi vaut-il mieux la distiller sous une pression réduite. Elle bout à 179° sous une pression de 15 millimètres.

La glycérine a une densité de 1,28 à 15°. Elle est hygrométrique et est soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther.

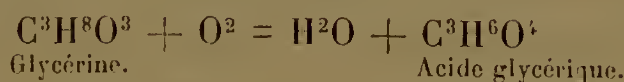
Elle dissout bien l'iode, la potasse, la chaux, un grand nombre de sels minéraux, les alcaloïdes, beaucoup d'essences et de matières colorantes.

Elle perd de l'eau, soit par la chaleur seule, soit par l'action des déshydratants, en donnant de l'acroléine



$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^8O^3} = 2\,H^2O + \underset{\text{Acroléine.}}{C^3H^4O}$$

L'iodure de phosphore la convertit en iodure d'allyle. Les oxydants la transforment en acide glycérique



$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^8O^3} + O^2 = H^2O + \underset{\text{Acide glycérique.}}{C^3H^6O^4}$$

La glycérine a aujourd'hui de nombreux usages. En pharmacie, elle sert à la préparation des glycérolés. Elle entre dans la com-

position d'un grand nombre d'encres, de couleurs, enfin elle est fréquemment employée comme dissolvant.

ÉTHERS DE LA GLYCÉRINE

491. — La glycérine, alcool triatomique, peut donner naissance à trois séries d'éthers. Les éthers mono et diacides se forment directement quand on chauffe les acides en vase clos à 200° avec la glycérine (Berthelot). Au contraire, les éthers triacides exigent souvent la présence d'un déshydratant, ou l'action d'un chlorure acide pour se former.

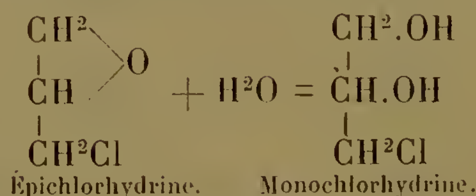
Les trois groupes alcooliques de la glycérine ne sont pas semblables, deux sont primaires et un secondaire. Aussi les éther mono-et biacides sont-ils susceptibles de deux formes isomériques, suivant que le groupement secondaire est ou non éthérifié.

Les éthers de la glycérine sont très répandus dans la nature, où leur mélange forme les divers corps gras que nous étudierons à la suite de l'acide stéarique et de l'acide oléique; ce sont habituellement des éthers triacides.

MONOCHLORHYDRINES $C^3H^6{<}^{(OH)^2}_{Cl}$

492. — Lorsque l'on traite la glycérine par l'acide chlorhydrique, on obtient un mélange des deux monochlorhydrines que l'on peut séparer par distillation fractionnée dans le vide (M. Hanriot); il est préférable de préparer chacune d'elles isolément par les procédés suivants.

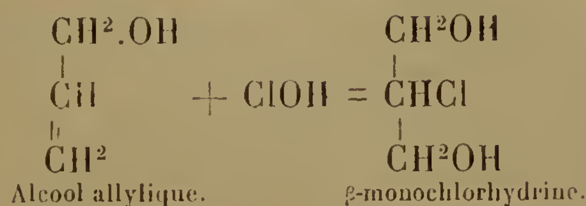
L'α *monochlorhydrine* $CH^2Cl—CH.OH—CH^2OH$ prend naissance quand on traite l'épichlorhydrine par l'eau



Épichlorhydrine. Monochlorhydrine.

Après quelques heures d'ébullition au réfrigérant ascendant, on distille la majeure partie de l'eau, et on fractionne le reste dans le vide. C'est un liquide incolore, sirupeux, bouillant sans décomposition à 227°. Elle est soluble dans l'eau en toutes proportions.

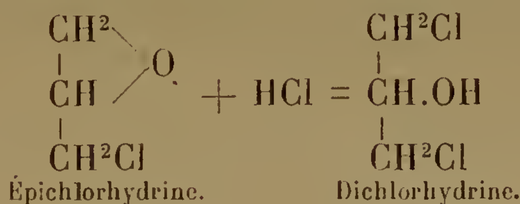
La β *monochlorhydrine* s'obtient en faisant réagir l'acide hypochloreux sur l'alcool allylique



Elle bout à 235°. La première donne par oxidation l'acide α chlorolactique; la seconde, l'acide β chlorolactique.

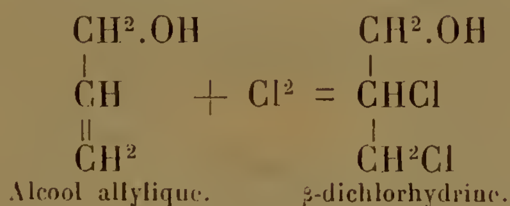
DICHLORHYDRINES $C^3H^5{<}^{Cl^2}_{OH}$

493. — Les éthers dichlorhydriques de la glycérine prennent naissance d'une façon analogue : l'α *dichlorhydrine* en traitant l'épichlorhydrine par l'acide chlorhydrique



La combinaison est immédiate quand on fait arriver un courant de gaz chlorhydrique dans de l'épichlorhydrine refroidie. Le liquide est lavé à l'eau, séché, puis rectifié. Elle bout à 174°. Sa densité à 19° est 1,383. Elle est peu soluble dans l'eau.

La β *dichlorhydrine* se forme par la combinaison directe du chlore et de l'alcool allylique



Elle bout à 182°. Sa densité à 0° est 1,3799. Par oxydation elle donne l'acide dichloropropionique.

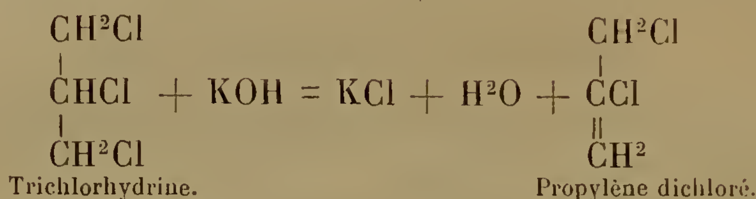
Ces deux éthers s'obtiennent mélangés lorsque l'on traite la glycérine par le chlorure de soufre ou par un mélange d'acide acétique cristallisable et d'acide chlorhydrique. On peut les isoler par fractionnement du produit de ces réactions, mais c'est une opération longue et pénible.

Les éthers bromhydriques se préparent de même. L'α-*dibromhydrine* bout à 219° et la β-*dibromhydrine* bout à 212°.

TRICHLORHYDRINE $C^3H^5Cl^3$

494. — La *trichlorhydrine* s'obtient en chauffant la dichlorhydrine avec le perchlorure de phosphore, ou en traitant le propylène par le chlorure d'iode (Friedel et Silva).

C'est un liquide incolore, d'odeur éthérée, bouillant à 158°. Sa densité à 15° est 1,417. La potasse alcoolique lui enlève une molécule d'acide chlorhydrique et donne le propylène dichloré (*glycide dichlorhydrique*)

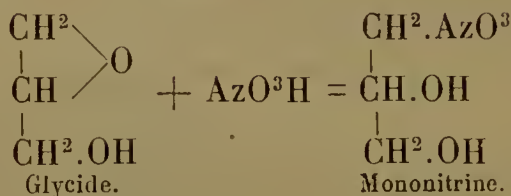


liquide incolore bouillant à 94°, s'unissant avec 2 atomes de chlore en donnant le chlorure de propylène dichloré $C^3H^4Cl^4$.

Le *tribromhydrine* s'obtient facilement par l'action du brome sur le bromure d'allyle, ce qui lui a valu le nom de *tribromure d'allyle*. Elle cristallise en prismes incolores fusibles à 16°, bouillant à 220°.

ÉTHERS NITRIQUES DE LA GLYCÉRINE

495. — L'*éther mononitrique* $C^3H^5{<}{(OH)^2 \atop AzO^3}$ s'obtient en traitant le glycide par l'acide nitrique refroidi



C'est un liquide jaunâtre, sirupeux, se décomposant en prenant feu quand on le chauffe, ne détonant pas par le choc.

L'*éther trinitrique* est plus connu sous le nom de *nitroglycérine* (1). Pour le préparer, on fait un mélange d'acide azotique fumant et d'un volume égal d'acide sulfurique concentré, puis on y verse de la glycérine du commerce, environ moitié du poids de l'acide nitrique, en refroidissant et en agitant constamment. On laisse reposer quelques minutes et on verse le mélange dans 5 à 6 fois son volume d'eau froide. La nitroglycérine vient se

(1) Ce nom est impropre, puisque c'est un éther nitrique et non pas un dérivé nitré.

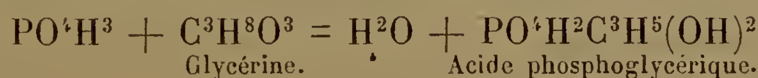
réunir au fond du vase. On la lave avec soin (E. Kopp).

La nitroglycérine est une huile jaunâtre, d'une densité de 1,60, éminemment toxique. Elle cristallise par le froid et fond à — 9°. Lorsqu'on la chauffe, elle se décompose en fusant, mais par le choc et surtout au moyen d'une amorce fulminante, elle détone avec une violence inouïe. On ne peut la conserver, surtout si elle n'est pas parfaitement pure. Elle se détruit peu à peu au contact de l'eau et donne de l'azote, de l'acide glycérique et de l'acide oxalique.

On utilise les propriétés explosives de la nitroglycérine comme poudre brisante, mais comme elle ne serait pas maniable, on l'additionne de substances telles que le charbon, la silice (Kieselgühr), la sciure de bois, qui l'empêchent de détoner spontanément. Ces mélanges sont connus sous le nom de *dynamite;* ils ne détonent plus par le choc, mais seulement sous l'influence d'une capsule fulminante.

ACIDE PHOSPHOGLYCÉRIQUE

496. — L'acide phosphorique, tribasique, peut donner naissance à un éther acide d'après l'équation



$$PO^4H^3 + \underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^8O^3} = H^2O + \underset{\text{Acide phosphoglycérique.}}{PO^4H^2C^3H^5(OH)^2}$$

Pour le préparer, on triture dans un mortier de la glycérine avec de l'acide phosphorique vitreux, ou mieux de l'anhydride phosphorique, on chauffe à 100°, on étend d'eau et on neutralise par le carbonate de baryum. Le phosphoglycérate est soluble et peut être filtré; on le décompose exactement par l'acide sulfurique (Pelouze).

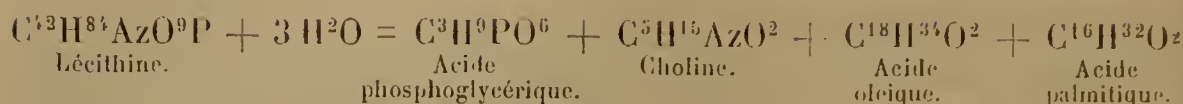
L'acide phosphoglycérique est un liquide épais, incristallisable, sa solution se décompose facilement en glycérine et acide phosphorique. Il forme des sels bien définis.

Le *sel de baryum* $C^3H^7O^2PO^4Ba$ est soluble dans l'eau et précipité par l'alcool.

Le *sel de calcium* cristallise en lames minces.

Cet acide se rencontre dans l'organisme où il forme des combinaisons complexes, connues sous le nom de *lécithines*. Les oxhydriles alcooliques du groupe de la glycérine sont saturés par des acides gras, tandis que ceux de l'acide phosphorique sont unis avec une base (la névrine ou la choline). L'équation du dédou-

blement par hydratation d'une lécithine indique nettement cette constitution



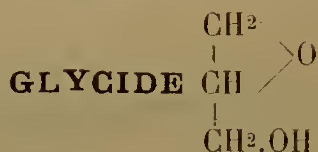
$$C^{42}H^{84}AzO^{9}P + 3\,H^{2}O = C^{3}H^{9}PO^{6} + C^{5}H^{15}AzO^{2} + C^{18}H^{34}O^{2} + C^{16}H^{32}O^{2}$$

Lécithine. — Acide phosphoglycérique. — Choline. — Acide oléique. — Acide palmitique.

Ces lécithines peuvent renfermer des groupes acides différents: elles forment la majeure du jaune d'œuf ou de la substance nerveuse.

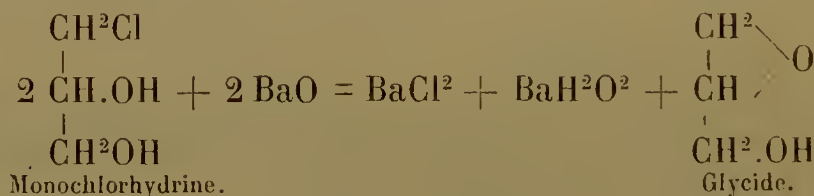
On peut les extraire du jaune d'œuf en les épuisant par un mélange d'alcool et d'éther, filtrant et ajoutant une solution alcoolique de chlorure de cadmium. Il se précipite un sel double que l'hydrogène sulfuré décompose avec production de chlorhydrate de lécithine.

La lécithine est une substance amorphe, soluble dans l'alcool et l'éther. Mise en contact avec l'eau, elle s'y gonfle et devient insoluble dans ses dissolvants primitifs (Strecker).



497. — Le glycide est le premier anhydride de la glycérine. Il est comparable à l'oxyde de propylène; mais, comme il dérive d'un alcool triatomique, il renferme encore un groupe CH^2OH, et est à la fois oxyde et alcool.

On peut préparer en saponifiant son éther acétique par la soude caustique (Gegerfelt), mais on l'obtient plus facilement en faisant réagir la baryte sur une solution éthérée de monochlorhydrine (M. Hanriot)



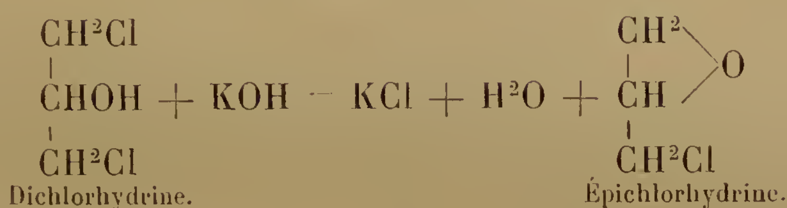
La solution éthérée est décantée, l'éther chassé au bain-marie, et le résidu est fractionné.

Le glycide est un liquide incolore, mobile, bouillant à 157°, se polymérisant au bout d'un temps assez long, en un liquide épais. Il est soluble dans l'eau, avec laquelle il s'unit pour régénérer la glycérine. Il réduit facilement le nitrate d'argent ammoniacal.

Il s'unit avec les acides en donnant les éthers monoacides de la glycérine, avec l'ammoniaque en donnant la glycéramine.



498. — Le glycide étant encore un alcool, peut donner naissance à des éthers, et l'éther chlorhydrique ou *épichlorhydrine* est un corps important, découvert par M. Berthelot, et étudié par M. Reboul (*Ann. Chim. Phys.* (3), t. IX, p. 5). Il prend naissance par l'action de la potasse sur la dichlorhydrine ou sur l'acétochlorhydrine

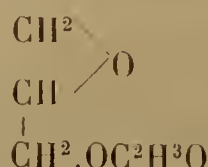


Pour le préparer, on mélange 5 volumes de glycérine du commerce préalablement déshydratée, avec 4 volumes d'acide acétique cristallisable, et on sature de gaz chlorhydrique en chauffant vers 50° pour favoriser l'absorption du gaz. Quand le liquide est saturé, on le soumet à la distillation. Le liquide commence à bouillir vers 115°. On recueille à part ce qui passe entre 160 et 220°. Les premières portions sont principalement formées d'acide acétique; on les sature par le carbonate de sodium et on recueille le liquide insoluble qui se sépare que l'on ajoute aux liquides bouillants entre 160 et 220°. 1500 grammes de glycérine doivent fournir environ 1200 grammes de ce liquide.

On dissout 350 grammes de potasse dans 100 grammes d'eau chaude environ, et on verse par petites portions cette solution dans 500 grammes du liquide précédent placé dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. Une réaction très vive se déclare, et quand elle est calmée, on distille. Il se sépare dans le récipient une couche huileuse formée d'épichlorhydrine et de dichlorhydrine inattaquée. On la sépare et on la rectifie. La dichlorhydrine que l'on retrouve est ajoutée aux portions bouillant à 160°; 1500 grammes de glycérine fournissent ainsi 500 grammes d'épichlorhydrine pure.

L'épichlorhydrine est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, bouillant à 118°. Il s'hydrate facilement en donnant l'α-monochlorhydrine. Il s'unit avec les acides en fournissant les éthers diacides de la glycérine.

L'acétate de potassium décompose à l'ébullition l'épichlorhydrine en donnant l'*épiacétine*

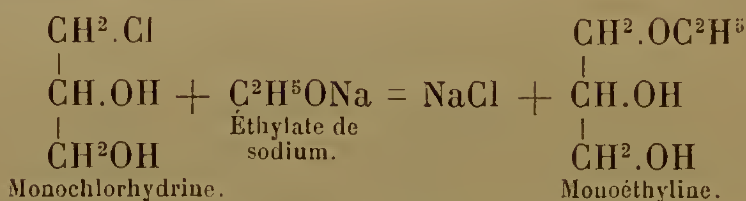


et celle-ci, saponifiée par la soude caustique, fournit le glycide.

ÉTHYLINES

499. — Les éthers chlorhydriques et bromhydriques de la glycérine réagissent sur l'éthylate de sodium et les composés analogues en donnant des éthers mixtes de la glycérine et des alcools monatomiques (Reboul).

La *monoéthyline* se forme par l'action de la monochlorhydrine sur l'éthylate de sodium

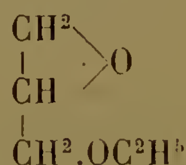


C'est un liquide oléagineux, bouillant à 225-230°.

La *diéthyline* $C^3H^5\begin{cases}OH\\(OC^2H^5)^2\end{cases}$ s'obtient en chauffant longtemps à 100° de la glycérine, du bromure d'éthyle et de la potasse. C'est un liquide d'odeur poivrée, bouillant à 191° (Berthelot).

La *triéthyline* s'obtient en chauffant de l'éthylate de sodium avec la diéthylchlorhydrine, qui se forme quand on fait agir le perchlorure de phosphore sur la diéthyline. C'est un liquide incolore, bouillant à 180°, insoluble dans l'eau (Reboul et Lourenço).

Lorsque l'on chauffe l'épichlorhydrine avec l'alcool, ou mieux avec l'éthylate de potassium, il se forme de l'*éthylglycide*



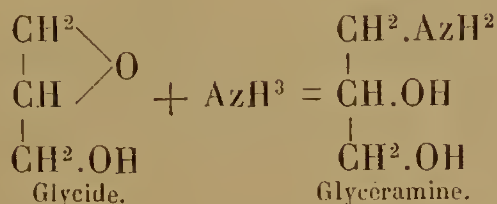
liquide mobile, d'odeur éthérée, bouillant à 128°.

GLYCÉRAMINES

500. — La glycérine peut former un grand nombre d'amines;

elles sont généralement incristallisables et non volatiles, aussi est-il difficile de les obtenir à l'état de pureté.

On obtient la glycéramine en faisant réagir l'ammoniaque sur la dichlorhydrine (Berthelot) ou mieux sur la monochlorhydrine, mais on l'obtient pure par l'action de l'ammoniaque sur le glycide (M. Hanriot)


Glycide. Glycéramine.

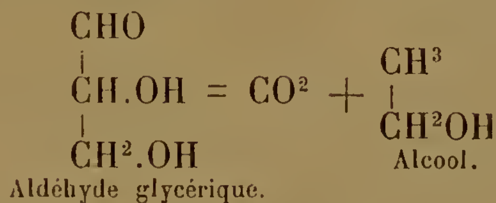
C'est une masse sirupeuse incolore, fortement ammoniacale, donnant naissance à des sels qui sont tous amorphes. Le chloroplatinate est soluble.

La triméthylamine s'unit avec la monochlorhydrine en formant le chlorhydrate d'une base analogue à la névrine. La base libre est sirupeuse. Son chloroplatinate cristallise en tables quadratiques orangées.

ALDÉHYDE GLYCÉRIQUE

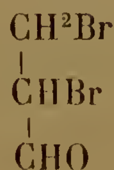


501. — La glycérine s'oxyde quand on la mélange avec du noir de platine et qu'on l'abandonne au contact de l'air ; il se forme une petite quantité d'aldéhyde glycérique difficile à séparer de l'excès de glycérine. C'est un corps réducteur, donnant une combinaison cristallisée avec la phénylhydrazine. Elle semble susceptible de fermenter sous l'action de la levure de bière et de donner de l'acide carbonique et de l'alcool (Grimaux)

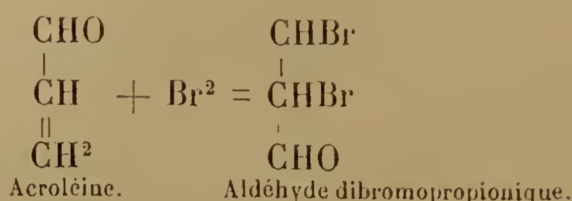

Aldéhyde glycérique. Alcool.

Cette réaction la rapproche du glucose qui est également l'aldéhyde d'un alcool polyatomique.

L'*aldéhyde dibromopropionique*



est l'éther dibromhydrique de l'aldéhyde glycérique. On l'obtient par la combinaison directe de l'acroléine avec le brome (*bibromure d'acroléine*)



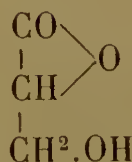
C'est un liquide épais, se polymérisant rapidement en cristaux fusibles à 66°.



502. — Cet acide a été découvert simultanément par Debus et Socoloff dans l'action de l'acide nitrique sur la glycérine. Il se produit également par la décomposition spontanée de la nitroglycérine humide.

Pour le préparer, on mélange la glycérine avec son volume d'eau, on le place dans une longue éprouvette semblable à celle que l'on emploie pour la préparation du glyoxal (§ 441) et on fait arriver au fond une partie un quart d'acide nitrique fumant, et on maintenant l'éprouvette dans un baquet plein d'eau. Au bout de quelques jours, les deux couches sont mélangées. On évapore au bain-marie sur des assiettes, et le résidu, dissous dans l'eau, est mis à bouillir avec du carbonate de plomb, filtré et évaporé. Il se dépose des croûtes cristallines de glycérate de plomb que l'on purifie par de nouvelles cristallisations, puis que l'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

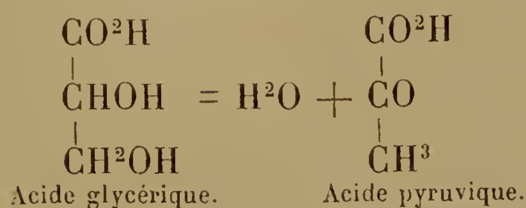
L'acide glycérique est un liquide épais, incristallisable, qui se convertit à 140° en un anhydride (1)



qui est une masse semblable à de la gomme arabique et qui s'hy-

(1) Cet anhydride a vraisemblablement une formule double.

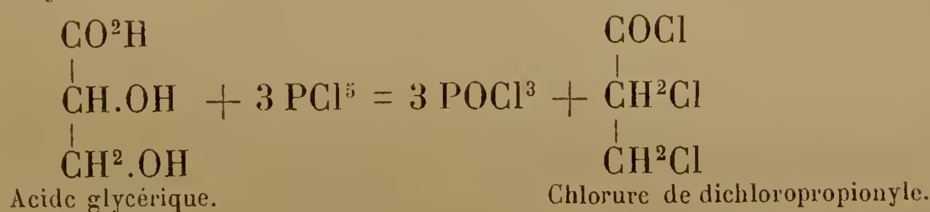
drate facilement en régénérant l'acide glycérique. Une chaleur plus élevée le décompose en eau et acide pyruvique



Acide glycérique. Acide pyruvique.

Il se produit en outre de l'acide pyrotartrique.

Le perchlorure de phosphore le convertit en chlorure de dichloropropionyle



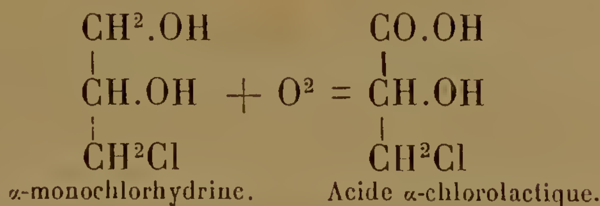
Acide glycérique. Chlorure de dichloropropionyle.

La plupart des glycérates sont solubles. Le *glycérate de calcium* $(C^3H^5O^4)^2Ca,2H^2O$ cristallise en petites tables rhomboïdales insolubles dans l'alcool, devenant anhydres à 135°. Le *sel de plomb* est en croûtes cristallines peu solubles dans l'eau froide.

L'*éther glycérique* $C^3H^5O^4,C^2H^5$ est un liquide épais, bouillant à 230-240°, que l'on obtient en chauffant à 200° l'acide glycérique avec de l'alcool.

ACIDES CHLOROLACTIQUES $C^2H^3{<}^{CO^2H}_{OH}{}_{Cl}$

503. — Ces acides sont les éthers de l'acide glycérique, mais ne peuvent que difficilement en être dérivés ; on prépare les deux acides chlorolactiques par l'oxydation des monochlorhydrines correspondantes



α-monochlorhydrine. Acide α-chlorolactique.

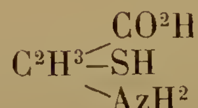
Ce sont des liquides sirupeux, perdant facilement une molécule d'eau en donnant des anhydrides. Leurs sels de calcium sont solubles dans l'eau.

ACIDE AMIDOLACTIQUE $C^2H^3{<}^{CO^2H}_{OH}{}_{AzH^2}$

504. — On obtient facilement cet acide en faisant bouillir les eaux de décreusage de la soie avec de l'acide sulfurique étendu.

Il n'existe problablement pas dans la soie, mais prend naissance par hydratation de la *séricine*, comme le glycocolle se forme aux dépens de la gélatine. L'acide amidolactique, que l'on appelle souvent *sérine*, est neutre au papier de tournesol, il cristallise en prismes anhydres. Il s'unit avec les acides et les bases; l'acide nitreux le convertit en acide glycérique.

On doit y rattacher la *cystine* $C^3H^7AzO^2S$ que l'on rencontre dans certains calculs et sédiments urinaires. Pour l'extraire, on les fait bouillir avec de la potasse étendue, et on neutralise par l'acide acétique. La cystine se dépose par refroidissement en lamelles incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans les acides et les alcalis. On l'envisage comme la sérine sulfurée et on lui attribue la formule

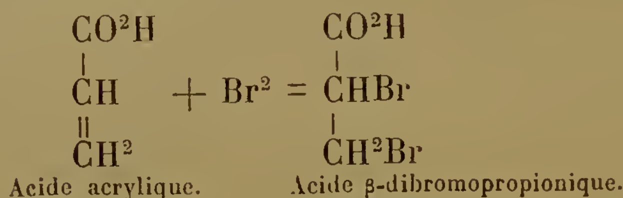




ACIDE β-DICHLOROPROPIONIQUE

505. — On obtient cet acide par oxydation de la dichlorhydrine non symétrique au moyen de l'acide nitriqué. C'est une masse cristalline incolore fusible à 50°, bouillant à 210° en se décomposant partiellement.

L'acide β-*dibromopropionique* s'obtient encore par l'action directe du brome sur l'acide acrylique

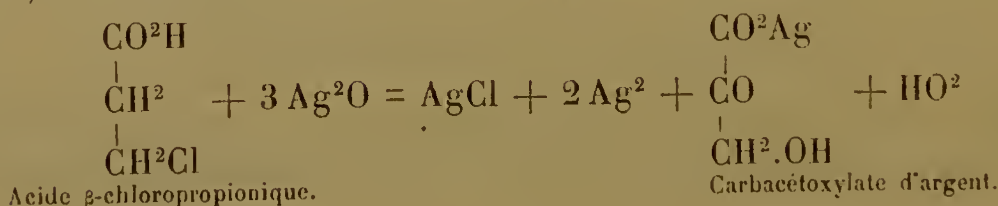


Il est dimorphe. Une des modifications fond à 50 et l'autre à 64°.



ACIDE CARBACÉTOXYLIQUE

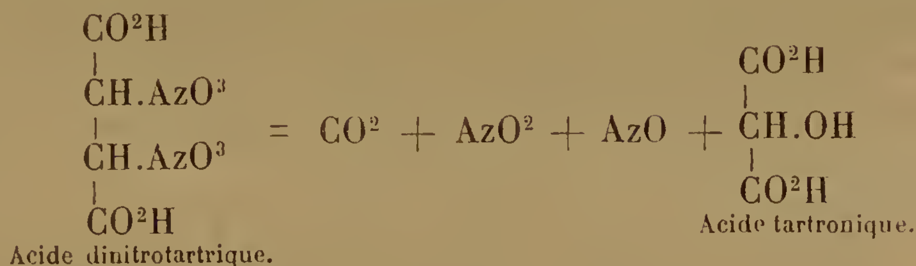
506. — L'acide β-chloropropionique, traité par l'oxyde d'argent, se convertit en un acide $C^3H^4O^4$ d'après l'équation



Le sel d'argent est décomposé par l'hydrogène sulfuré, le résidu repris par l'éther qui abandonne l'acide par évaporation sous forme d'un sirop épais, jaune, non distillable. L'hydrogène naissant (amalgame de sodium) le convertit en acide glycérique, ce qui établit sa formule. C'est un acide monobasique; ses sels sont mal cristallisés, cependant le sel de zinc et le sel d'argent sont en aiguilles brillantes (Wichelhaus).

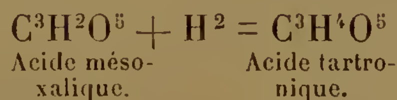


507. — L'acide tartronique a été découvert par Dessaignes dans les produits de la décomposition spontanée de l'acide dinitrotartrique en solution aqueuse

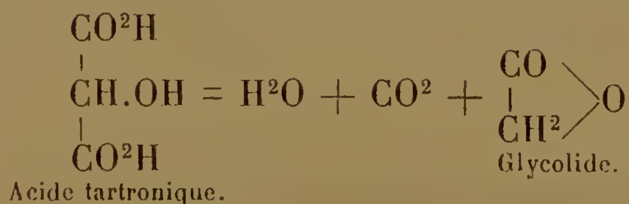


Quand le dégagement gazeux est arrêté, on évapore la liqueur en ayant soin de ne pas dépasser 30°.

Il se produit également quand on traite l'acide mésoxalique par l'amalgame de sodium



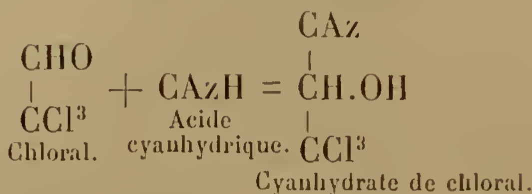
Il cristallise en prismes volumineux fusibles à 160° en se décomposant. Il perd de l'eau et de l'acide carbonique et donne du glycolide



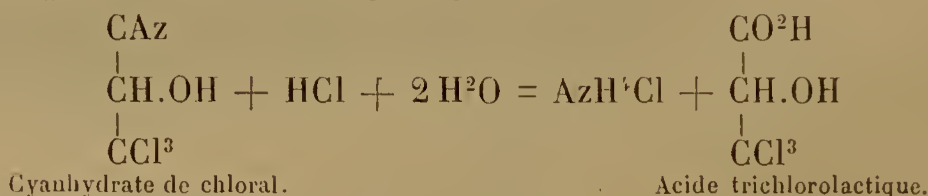
Le sel ammoniacal cristallise en beaux prismes solubles dans l'eau. Cette solution précipite les sels d'argent, de plomb, de mercure, de calcium, en donnant des tartronates qui sont peu solubles dans l'eau.

ACIDE TRICHLOROLACTIQUE

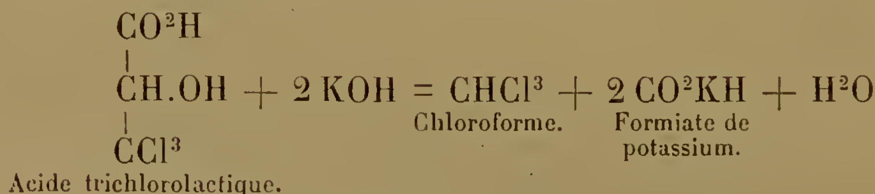
508. — Le chloral abandonné avec l'acide cyanhydrique anhydre, s'y unit en donnant un cyanhydrate



cristallisé en tables orthorhombiques fusibles à 60°. Ce composé est le nitrile de l'acide trichlorolactique, et le fournit quand on le traite par l'acide chlorhydrique concentré

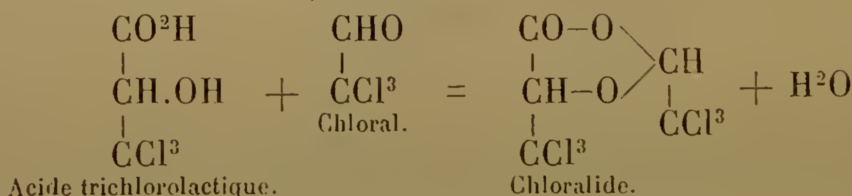


Cet acide cristallise en prismes incolores, fusibles à 105°, facilement solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les alcalis le dédoublent en acide formique et chloroforme



Son éther éthylique cristallise en tables fusibles à 66°.

Cet acide s'unit avec le chloral à la température de 150°, en donnant le *chloralide* (O. Wallach)



Ce chloralide, que l'on rencontre également dans le chloral brut, est un corps solide blanc, fondant à 114-115°, bouillant à 268°.

TARTRONYLURÉIDE



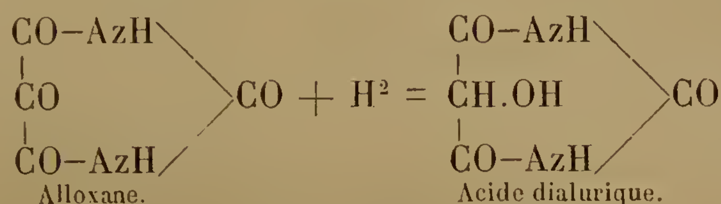
509. — Ce corps, qui est encore désigné sous le nom d'*acide dialurique* prend naissance par réduction de l'alloxantine



On l'obtient en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans une solution bouillante d'alloxantine ; la liqueur, filtrée bouillante pour séparer le soufre, laisse déposer des cristaux de dialurate d'ammonium, presque insoluble dans l'eau froide.

On les sépare et on les dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant. L'acide dialurique cristallise par refroidissement.

On l'obtient encore en traitant directement l'alloxane par l'étain et l'acide chlorhydrique

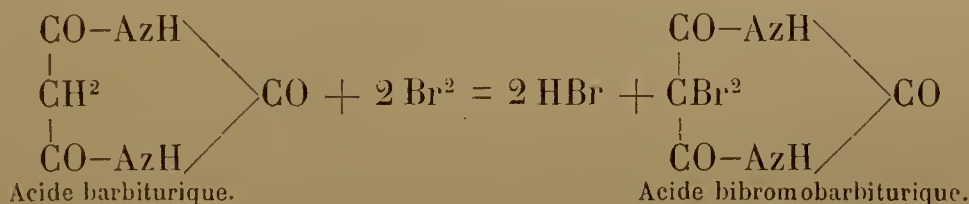


Alloxane. Acide dialurique.

Il cristallise en longues aiguilles incolores, se colorant en rouge à l'air en s'oxydant et repassant à l'état d'alloxantine ; il est assez soluble dans l'eau.

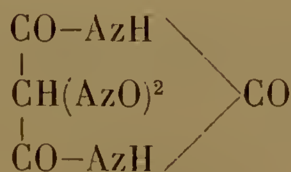
ACIDES BROMOBARBITURIQUES

510. — Le brome réagit à 100° sur la malonyluréide (acide barbiturique) et donne les dérivés mono et dibromés



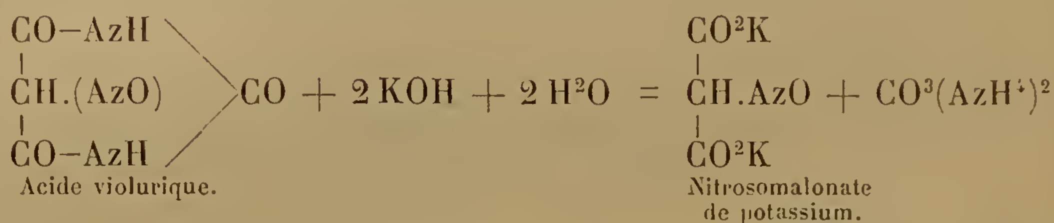
Acide barbiturique. Acide bibromobarbiturique.

L'*acide bibromé* cristallise en prismes incolores, solubles dans l'eau chaude l'alcool et l'éther, peu solubles dans l'eau froide. Les réducteurs le convertissent en acide *monobromobarbiturique* qui cristallise en petites aiguilles peu solubles dans l'eau. L'acide nitrique et l'acide nitreux réagissent également sur l'acide barbiturique dont ils fournissent les dérivés nitrés et nitrosés. L'acide nitro-barbiturique (*acide dilituurique*)



cristallise en prismes quadratiques incolores peu solubles dans l'alcool, facilement solubles dans l'eau bouillante. La solution a une couleur jaune intense. Il s'unit aux bases, et fonctionne comme un acide tribasique.

L'acide *nitrosobarbiturique* (*acide violurique*) s'obtient en traitant l'acide barbiturique par le nitrite de potassium, puis précipitant par le chlorure de baryum. Il se sépare un précipité rouge que l'on lave et que l'on décompose par la quantité voulue d'acide sulfurique dilué. L'acide violurique cristallise en octaèdres un peu solubles dans l'eau froide. La potasse le décompose et donne de l'*acide nitrosomalonique*



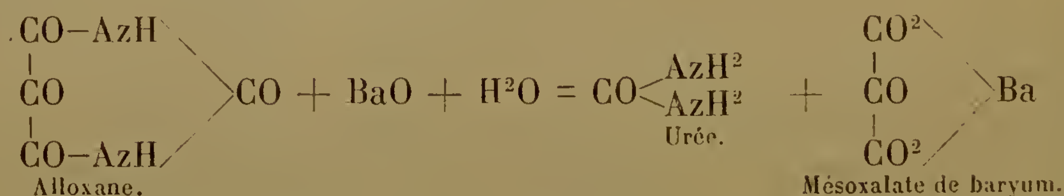
qui cristallise en aiguilles prismatiques très solubles, détonant violemment quand on les chauffe.

Le *sel de potassium* $C^4H^2Az^3O^4K,2H^2O$ cristallise en lamelles bleu foncé qui lui ont valu son nom. La solution dans l'eau bouillante est violet foncé et se colore en rouge quand on ajoute un excès de potasse. Les sels alcalino-terreux sont d'un beau rouge.

ACIDE MÉSOXALIQUE

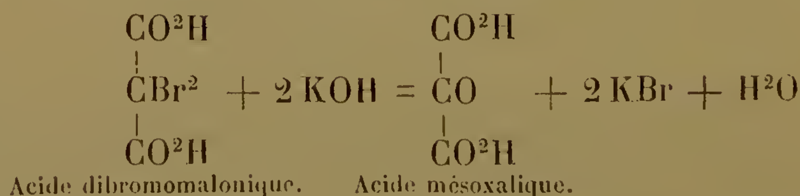


511. — Lorsque l'on chauffe pendant 5 minutes de l'alloxanate de baryum avec 200 fois son poids d'eau, il se dédouble en urée et mésoxalate de baryum



On précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique et on évapore.

L'acide mésoxalique se forme encore quand on fait bouillir l'acide dibromomalonique avec la potasse caustique

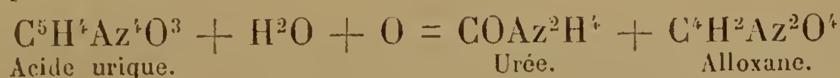


Le mésoxalate de baryum $2C^3O^5Ba, 3H^2O$, cristallise en petits

prismes incolores, presque insolubles dans l'eau, même bouillante.

MÉSOXALYLURÉIDE OU ALLOXANE

512. — L'alloxane a été découverte en 1838 par Liebig et Wöhler dans leur grand travail sur les dérivés de l'acide urique. Nous avons vu qu'elle sert à préparer un grand nombre d'autres uréides. Elle se produit quand on oxyde l'acide urique par l'acide azotique froid



$$\underset{\text{Acide urique.}}{C^5H^4Az^4O^3} + H^2O + O = \underset{\text{Urée.}}{COAz^2H^4} + \underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4}$$

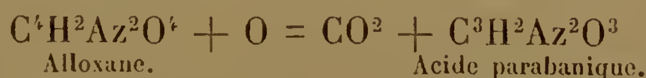
C'est une préparation délicate ; voici comment il convient d'opérer.

On place un certain nombre de verres à pied dans un baquet plein d'eau, et on met dans chaque verre 120 à 150 grammes d'acide nitrique d'une densité de 1,42, et on ajoute peu à peu l'acide urique, en attendant après chaque addition que l'effervescence se soit calmée. Quand il s'est déposé suffisamment de cristaux d'alloxane, on décante le liquide surnageant, et on continue d'y ajouter de l'acide urique.

Les cristaux sont essorés à la trompe, puis dissous dans de l'eau à 60°, et la solution filtrée et évaporée dans le vide, laisse déposer de beaux cristaux d'alloxane.

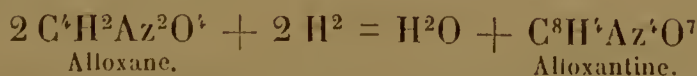
L'alloxane peut être obtenue en prismes incolores, non efflorescents, renfermant 1 molécule d'eau, ou bien en cristaux orthorhombiques contenant 4 molécules d'eau et s'effleurissant facilement au contact de l'air. Elle est facilement soluble dans l'alcool et dans l'eau d'où l'acide nitrique la précipite inaltérée. Sa solution aqueuse se décompose peu à peu et rougit au contact de l'air.

L'alloxane fond en se décomposant. L'acide azotique bouillant la convertit en oxalyluréide

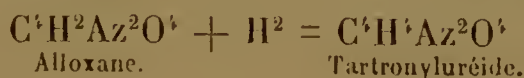


$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + O = CO^2 + \underset{\text{Acide parabanique.}}{C^3H^2Az^2O^3}$$

Les agents réducteurs la transforment d'abord en alloxantine puis en tartronyluréide

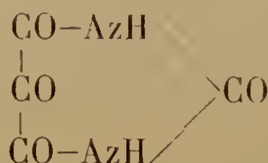


$$2\,\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + 2\,H^2 = H^2O + \underset{\text{Alloxantine.}}{C^8H^4Az^4O^7}$$

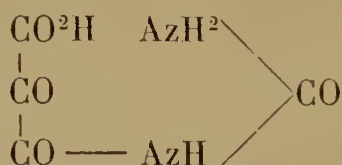


$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + H^2 = \underset{\text{Tartronyluréide.}}{C^4H^4Az^2O^4}$$

Elle s'unit avec les bisulfites alcalins en donnant des composés bien cristallisés ; enfin, l'eau de baryte la convertit à l'ébullition en urée et acide mésoxalique. Ces différentes réactions nous conduisent à envisager l'alloxane comme la mésoxalyluréide et à lui attribuer la formule



L'alloxane se combine avec les bases en s'hydratant et se transformant en *acide alloxanique*



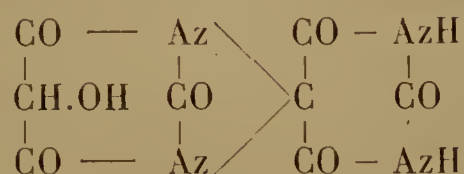
On obtient l'alloxanate de baryum en ajoutant goutte à goutte de l'eau de baryte à une solution d'alloxane dans l'eau à 60°, tant qu'il se forme un précipité qui se redissout. La solution laisse déposer par refroidissement de l'alloxanate de baryum $C^4H^2Az^2O^5Ba,4H^2O$, en petits cristaux peu solubles. L'acide libre peut être préparé en traitant le sel de baryum par l'acide sulfurique. Il cristallise en prismes très solubles, restant facilement en surfusion sous forme d'un sirop épais, très fortement acide. Ses sels sont décomposés à l'ébullition en urée et acide mésoxalique.

ALLOXANTINE $C^8H^4Az^4O^7.3H^2O$

513. — Ce corps, dont nous avons déjà parlé, se produit en même temps que l'alloxane dans l'oxidation de l'acide urique par l'acide nitrique. On utilise généralement, pour cette préparation, les eaux-mères qui ont laissé déposer l'alloxane. Ces eaux-mères sont additionnées de 3 volumes d'eau, puis saturées d'hydrogène sulfuré ; enfin on les laisse à l'air tant qu'elles déposent des cristaux. Ceux-ci sont recueillis, lavés, puis dissous dans l'eau bouillante et abandonnés à cristallisation.

L'alloxantine cristallise avec 3 molécules d'eau qu'elle perd à 150°. Elle est presque insoluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. L'ammoniaque colore sa solution en violet (purpurate d'ammonium).

L'alloxantine doit être envisagée comme une diuréide tartronylmésoxalique. La formule qui semble la plus probable serait donc



ACIDE URIQUE.

514. — Aux uréides précédentes se rattachent quelques corps plus complexes dont les plus importants sont l'acide urique, la xanthine, la sarcine, la caféine et la théobromine.

L'acide urique $C^5H^4Az^4O^3$ est un des produits de désassimilation des matières albuminoïdes. Il paraît se former d'autant plus abondamment que la quantité d'eau ingérée est moindre ; ainsi les animaux qui n'excrètent qu'une petite quantité d'urine, comme les oiseaux et les reptiles, produisent des quantités considérables d'acide urique ; et, chez les mammifères, la quantité d'acide urique excrétée diminue lorsque la proportion d'eau absorbée augmente (M. Hanriot).

On retire l'acide urique, soit des excréments de serpents qu'il est facile de se procurer dans les ménageries, soit du guano, formé par les excréments des oiseaux. On fait bouillir le guano pendant plusieurs heures avec une solution de carbonate de potassium additionnée d'un lait de chaux ; on filtre sur une toile et on concentre la solution jusqu'à ce qu'elle se prenne en une masse solide ; on la presse, on la délaye dans l'eau chaude, et on la décompose par l'acide chlorhydrique. Le précipité d'acide urique qui se forme est encore fortement coloré. On le transforme de nouveau en urate de potassium peu soluble que l'on fait cristalliser et que l'on comprime à plusieurs reprises. Enfin, on décompose par l'acide chlorhydrique l'urate de potassium devenu incolore (Bensch).

L'acide urique peut être obtenu de synthèse en chauffant à 230° un mélange d'urée et de glycocolle (Horbaczewski)



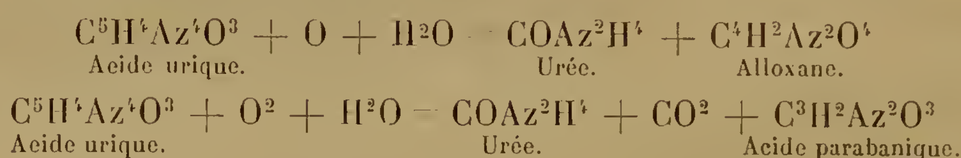
$$\underset{\text{Glycocolle.}}{C^2H^5AzO} + 3\,\underset{\text{Urée.}}{COAz^2H^4} = \underset{\text{Acide urique.}}{C^5H^4Az^4O^3} + 3\,AzH^3 + 2\,H^2O$$

Il cristallise en mamelons incolores, renfermant deux molécules d'eau de cristallisation qu'il perd facilement, solubles dans

1500 parties d'eau froide; la solution rougit le tournesol. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther, mais se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et en est précipité sans altération par addition d'eau.

Lorsqu'on le chauffe, il se décompose en acide cyanhydrique, urée, et acide cyanurique.

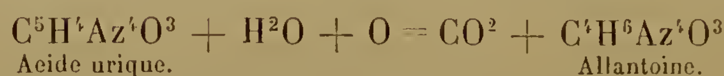
L'acide iodhydrique concentré l'hydrate à 160° et le convertit de nouveau en urée et glycocolle par une réaction inverse de celle qui lui a donné naissance. L'acide azotique concentré le transforme à froid en alloxane et alloxantine, et à chaud en acide parabanique; en même temps il se forme de l'urée



$$\underset{\text{Acide urique.}}{C^5H^4Az^4O^3} + O + H^2O = \underset{\text{Urée.}}{COAz^2H^4} + \underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4}$$

$$\underset{\text{Acide urique.}}{C^5H^4Az^4O^3} + O^2 + H^2O = \underset{\text{Urée.}}{COAz^2H^4} + CO^2 + \underset{\text{Acide parabanique.}}{C^3H^2Az^2O^3}$$

Le permanganate de potassium le transforme en allantoïne

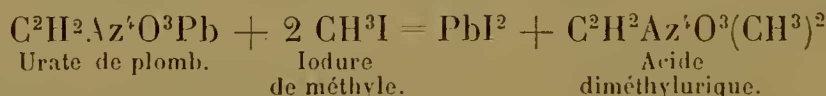


$$\underset{\text{Acide urique.}}{C^5H^4Az^4O^3} + H^2O + O = CO^2 + \underset{\text{Allantoïne.}}{C^4H^6Az^4O^3}$$

L'acide urique est un acide bibasique. Ses sels neutres sont ramenés à l'état de sels acides par l'acide carbonique. Tous ses sels sont peu solubles dans l'eau.

L'*urate neutre de potassium* $C^5H^2Az^4O^3K^2$ s'obtient en saturant une solution étendue de potasse exempte de carbonate par un excès d'acide urique. Il cristallise en aiguilles solubles dans 50 parties d'eau froide et 35 parties d'eau bouillante. Le sel *acide de potassium* $C^5H^3Az^4O^3K$ se précipite quand on dirige un courant de gaz carbonique dans la solution précédente. Il est soluble dans 800 parties d'eau froide.

La solution du sel neutre donne avec le nitrate de plomb un précipité blanc, amorphe, ayant pour formule $C^5H^2Az^4O^3\,Pb$, qui, chauffé avec l'iodure de méthyle, fournit l'*acide diméthylurique*



$$\underset{\text{Urate de plomb.}}{C^2H^2Az^4O^3Pb} + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{2\,CH^3I} = PbI^2 + \underset{\text{Acide diméthylurique.}}{C^2H^2Az^4O^3(CH^3)^2}$$

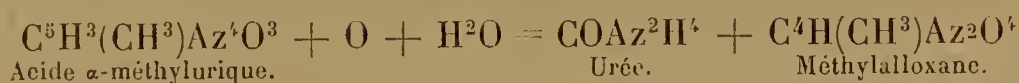
Celui-ci cristallise en petits prismes fusibles à haute température, très peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Il se dissout dans les alcalis et forme des sels cristallisés. Le *sel neutre de potassium* $C^5(CH^3)^2Az^4O^3K^2, 4H^2O$ cristallise en lamelles nacrées; le *sel acide* $C^5H(CH^3)^2Az^4O^3\,K,\ 1\frac{1}{2}\ H^2O$ est con-

fusément cristallin. Ces sels chauffés avec de l'iodure de méthyle se transforment en acides triméthyl et tétraméthylurique,

L'*acide triméthylurique* $C^5H(CH^3)^3Az^4O^3$ cristallise en aiguilles fusibles à 345°, sublimables, solubles dans les alcalis.

L'*acide tétraméthylurique* $C^5(CH^3)^4Az^4O^3$ forme des prismes fusibles à 218°, distillant sans décomposition. Il est soluble dans l'eau chaude et le chloroforme, peu soluble dans l'alcool et l'éther. Chauffé à 170° avec l'acide chlorhydrique, il se détruit en donnant du chlorhydrate de méthylamine, mais pas de chlorhydrate d'ammoniaque. Cette réaction est très importante en ce sens qu'elle montre que chacun des groupes CH^3 était uni à l'un des atomes d'azote, autrement dit que l'acide urique renferme 4 groupes AzH (E. Fischer).

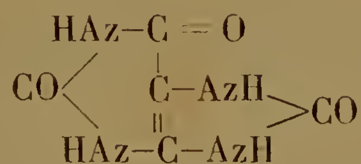
On connaît d'autre part 2 acides méthyluriques isomères se dédoublant l'un en urée et méthylalloxane


$$C^5H^3(CH^3)Az^4O^3 + O + H^2O = COAz^2H^4 + C^4H(CH^3)Az^2O^4$$
Acide α-méthylurique. — Urée. — Méthylalloxane.

l'autre en méthylurée et alloxane


$$C^5H^3(CH^3)Az^4O^3 + O + H^2O = COAz^2H^3(CH^3) + C^4H^2Az^2O^4$$
Acide β-méthylurique. — Méthylurée. — Alloxane.

ce qui prouve que l'acide urique contient deux restes d'urée différents unis d'une façon non symétrique au noyau C^3 de l'alloxane. La constitution de l'acide urique doit donc être représentée par la formule



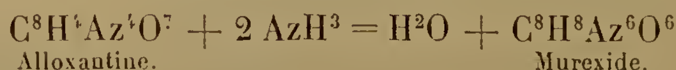
Recherche de l'acide urique. — On a souvent à rechercher et à doser dans les urines les calculs urinaires, de petites quantités d'acide urique. On chauffe celui-ci avec quelques gouttes d'acide azotique, on évapore à sec, puis on humecte le résidu avec de l'ammoniaque qui fait apparaître une belle coloration pourpre de murexide.

Pour doser l'acide urique dans une urine, on y verse quelques gouttes d'acide chlorhydrique (si l'urine était albumineuse, il faudrait employer l'acide phosphorique), puis on laisse reposer

24 heures dans un endroit frais, et on filtre sur un filtre taré à l'avance, on lave à l'eau distillée, on sèche à 100°, puis on pèse le filtre. Comme l'acide urique est un peu soluble dans l'eau, il faut ajouter au chiffre trouvé 0,043 par centimètre cube d'eau de lavage employée.

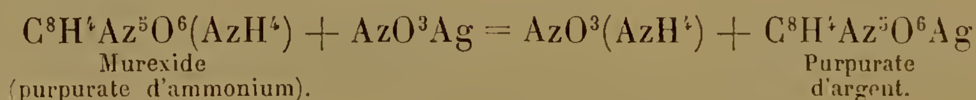
MUREXIDE $C^8H^8Az^6O^6$

515. — Nous avons dit que l'on pouvait convertir l'acide urique par action successive de l'acide azotique puis de l'ammoniaque, en une belle matière colorante pourpre, la murexide. Cette réaction, qui a été utilisée industriellement avant la découverte des matières colorantes d'aniline, est trop complexe pour nous éclairer sur la constitution de cette substance; mais elle prend également naissance par l'action de l'ammoniaque sur l'alloxantine



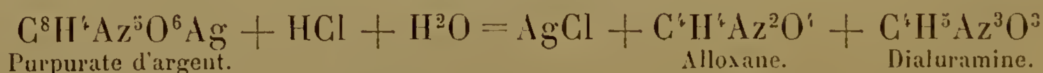
$$\underset{\text{Alloxantine.}}{C^8H^4Az^4O^7} + 2\,AzH^3 = H^2O + \underset{\text{Murexide.}}{C^8H^8Az^6O^6}$$

On peut donc l'envisager comme un sel ammoniacal, et elle fait la double décomposition avec les sels métalliques en donnant les *purpurates*



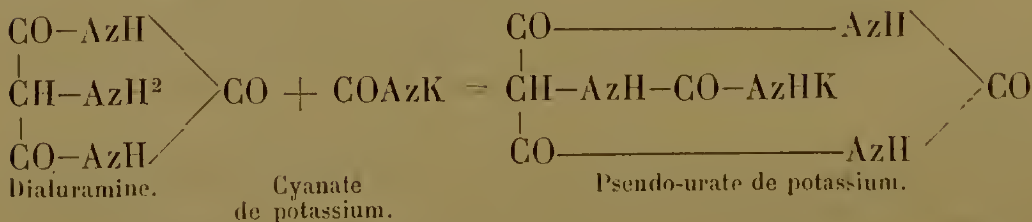
$$\underset{\text{Murexide (purpurate d'ammonium).}}{C^8H^4Az^5O^6(AzH^4)} + AzO^3Ag = AzO^3(AzH^4) + \underset{\text{Purpurate d'argent.}}{C^8H^4Az^5O^6Ag}$$

Les purpurates sont généralement peu solubles dans l'eau, et colorés en pourpre ou en violet. L'acide purpurique ne peut être isolé de ses sels; lorsque l'on cherche à le mettre en liberté, il se dédouble en alloxane et dialuramine



$$\underset{\text{Purpurate d'argent.}}{C^8H^4Az^5O^6Ag} + HCl + H^2O = AgCl + \underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^4Az^2O^4} + \underset{\text{Dialuramine.}}{C^4H^5Az^3O^3}$$

La murexide et la dialuramine se convertissent, quand on les chauffe avec du cyanate de potassium en pseudo-urate de potassium, isomère avec l'urate de potassium (à une molécule d'eau près) (Baeyer)



Ce sel ressemble beaucoup à l'urate de potassium, donne de

même la réaction de la murexide, mais l'acide libre ne peut être isolé.

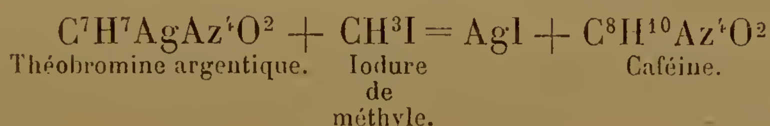
THÉOBROMINE.

516. — Woskresenski a retiré du cacao en 1842, une substance qu'il appela la *théobromine*, et qui se rattache par sa constitution à l'acide urique. Comme lui elle fournit de la murexide par l'action successive de l'acide azotique, puis de l'ammoniaque.

Pour la préparer, on épuise le cacao par l'éther pour lui enlever ses matières grasses, puis on le mélange avec la moitié de son poids de chaux éteinte, et on l'épuise par l'alcool bouillant. Le théobromine se dépose par évaporation de l'alcool. Elle cristallise en prismes anhydres, fusibles à 290° sans décomposition. C'est une base faible, formant des sels bien cristallisés, mais se décomposant par ébullition de leur solution avec l'eau. Le *chlorhydrate* $C^7H^8Az^4O^2,HCl,H^2O$ forme des aiguilles incolores, se convertissant en théobromine quand on les chauffe à 100°.

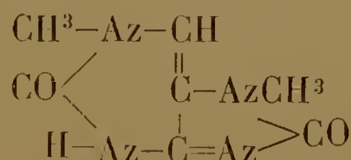
La théobromine se dissout dans la soude, et la solution fournit, par évaporation lente, des cristaux de *sodium-théobromine* $C^7H^7NaAz^4O^2$, qui sont décomposés par l'acide carbonique, et dont la solution précipite par la plupart des sels métalliques.

Lorsque l'on chauffe la théobromine argentique avec de l'iodure de méthyle, elle se convertit en caféine (Strecker)



$$\underset{\text{Théobromine argentique.}}{C^7H^7AgAz^4O^2} + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{CH^3I} = AgI + \underset{\text{Caféine.}}{C^8H^{10}Az^4O^2}$$

En se basant sur l'existence de dérivés analogues à ceux que nous avons décrits pour l'acide urique, E. Fischer a proposé pour la théobromine la formule





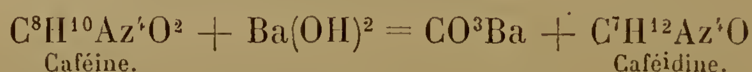
CAFÉINE $C^8H^{10}Az^4O^2$

517. — La caféine a été découverte dans le café en 1820, par Runge, puis en 1827 par Oudry, dans le thé. Elle existe dans un grand nombre de végétaux ; le plus avantageux pour la préparer est le *guarana* (pulpe du *Paullinia sorbilis*). Pour le retirer du thé ou

du café, on en fait une infusion que l'on précipite par le sous-acétate de plomb; on filtre, on chasse l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, et on concentre la liqueur filtrée. La caféine cristallise par refroidissement. Le café en contient environ 1 p. 100 ; le thé 2 à 3 p. 100; le guarana en contient 5 p. 100, mais mélangé d'impuretés; lorsque l'on emploie ce dernier, il faut faire cristalliser plusieurs fois la caféine dans l'alcool.

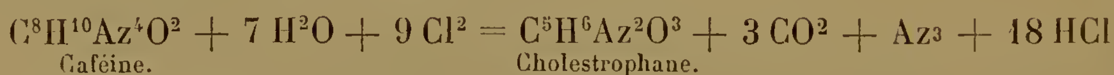
Elle forme de fines aiguilles soyeuses renfermant une molécule d'eau de cristallisation qu'elle ne perd qu'au dessus de 150°. Elle fond à 178° et se sublime à 185° ; elle est assez soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther. Elle se dissout dans les acides en formant des sels peu stables, dont quelques-uns sont déjà décomposés par ébullition avec de l'eau.

Lorsque l'on la chauffe avec l'eau de baryte, elle se dédouble en donnant de la caféidine (Strecker)



$$\underset{\text{Caféine.}}{C^8H^{10}Az^4O^2} + Ba(OH)^2 = CO^3Ba + \underset{\text{Caféidine.}}{C^7H^{12}Az^4O}$$

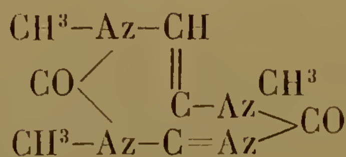
Le chlore la convertit en tétraméthylalloxantine, puis en acide diméthylparabanique ou cholestrophane



$$\underset{\text{Caféine.}}{C^8H^{10}Az^4O^2} + 7\,H^2O + 9\,Cl^2 = \underset{\text{Cholestrophane.}}{C^5H^6Az^2O^3} + 3\,CO^2 + Az_3 + 18\,HCl$$

L'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium la convertissent en alloxane. La caféine donne avec l'acide azotique et l'ammoniaque la réaction de la murexide comme l'acide urique lui-même.

E. Fischer a proposé pour la caféine la formule de constitution suivante

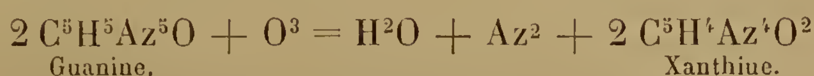


XANTHINE.

518. — La *xanthine* $C^5H^4Az^4O^2$ et la *sarcine* $C^5H^4Az^4O$ ne diffèrent de l'acide urique que par un ou deux atomes d'oxygène ; aussi les a-t-on décrites sous les noms d'*acides ureux et hypo-ureux*. Elles existent ensemble dans le guano, dans l'urine, et dans un grand nombre de nos tissus.

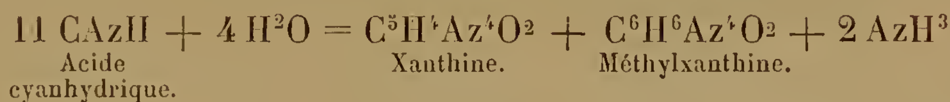
On peut les extraire en hachant ceux-ci, les épuisant par l'alcool chaud, puis par l'eau, réunissant les liqueurs, distillant l'alcool, et précipitant le liquide par le sous-acétate de plomb, puis par l'acétate mercureux. Le dernier précipité est délayé dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré. Par évaporation de la liqueur, on obtient un mélange de chlorhydrates de xanthine et de sarcine, que l'on peut séparer par cristallisations.

La xanthine se forme également par l'action de l'azotite de sodium sur une solution azotique de guanine (Strecker)



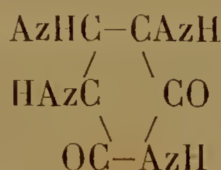
$$\underset{\text{Guanine.}}{2\,C^5H^5Az^5O} + O^3 = H^2O + Az^2 + \underset{\text{Xanthine.}}{2\,C^5H^4Az^4O^2}$$

Enfin M. A. Gautier en a réalisé la synthèse en chauffant en tubes scellés un mélange d'eau et d'acide cyanhydrique avec de l'acide acétique pour neutraliser l'ammoniaque formée. Il se produit en même temps de la méthylxanthine

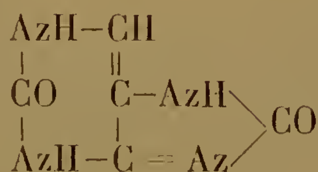


$$\underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{11\,CAzH} + 4\,H^2O = \underset{\text{Xanthine.}}{C^5H^4Az^4O^2} + \underset{\text{Méthylxanthine.}}{C^6H^6Az^4O^2} + 2\,AzH^3$$

La xanthine est une poudre cristalline peu soluble dans l'eau froide, soluble dans les acides et les alcalis, ne précipitant pas par le sous-acétate de plomb, précipitant par l'azotate d'argent et le sublimé, et à l'ébullition par l'acétate de cuivre. D'après son mode de synthèse, M. Gautier a proposé pour la xanthine la formule



tandis que Fischer la représente par une formule analogue à celle de l'acide urique

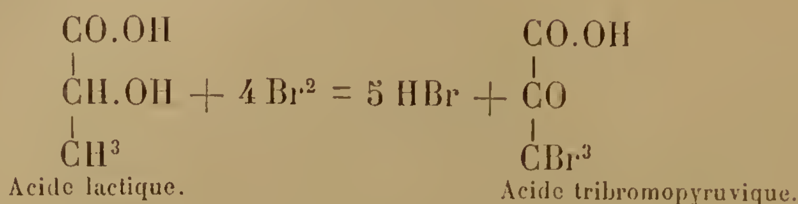




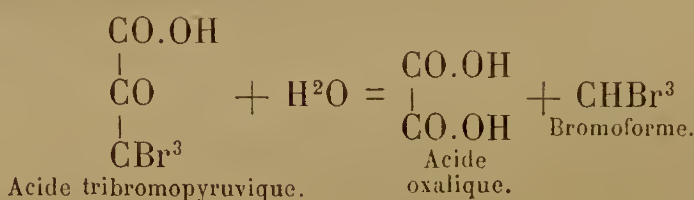
ACIDE TRIBROMOPYRUVIQUE

519. — L'acide *tribromopyruvique* s'obtient en même temps

que l'acide dibromé en faisant réagir à 100° le brome et l'eau sur l'acide pyruvique ou l'acide lactique



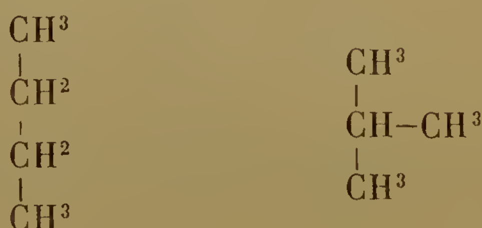
Le premier cristallise avec deux molécules d'eau, en lamelles brillantes fusibles à 104°. Il perd son eau quand on le maintient longtemps à 100°, et alors fond à 90°. Il est peu soluble dans l'alcool et l'éther. Les alcalis ne le convertissent pas en mésoxalate, mais le dédoublent en bromoforme et acide oxalique



L'acide *dibromopyruvique* cristallise en tables rhombiques assez solubles dans l'eau, fusibles à 89°.

COMPOSÉS RENFERMANT 4 ATOMES DE CARBONE

520. — Nous avons vu que les premiers hydrocarbures, méthane, éthane, propane, ne pouvaient présenter d'isomères. Au contraire le butane peut exister sous deux formes isomériques, le *méthylpropyle* et le *méthylisopropyle*

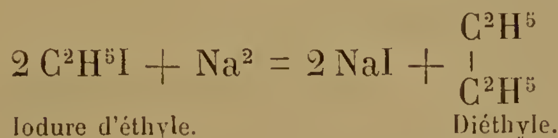


Le premier est un hydrocarbure normal, formé d'une chaîne longue; le second contient au contraire une chaîne latérale. Ces deux hydrocarbures donneront naissance à des composés isomères possèdant des propriétés comparables; mais ces corps ne dérivent pas les uns des autres; ils ne renferment pas le même noyau; aussi décrirons-nous d'abord les composés à chaîne longue ou *butyliques* et ensuite tous les composés contenant une chaîne latérale que l'on appelle *composés isobutyliques*.

COMPOSÉS BUTYLIQUES

BUTANE NORMAL

521. — Ce composé que l'on appelle encore *méthylpropyle* ou *diéthyle* s'obtient en traitant l'iodure d'éthyle par le zinc ou le sodium



Il se forme en même temps que d'autres hydrocarbures de cette série dans un certain nombre de réactions pyrogénées ou électrolytiques.

C'est un gaz incolore, liquéfiable à + 1°, brûlant avec une flamme éclairante. Le chlore l'attaque en donnant les deux chlorures



qui sont les premiers termes de deux séries de composés butyliques, les composés *primaires* et *secondaires*.

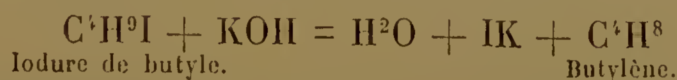
BUTYLÈNES C^4H^8

522. — Au butane normal correspondent deux hydrocarbures non saturés, l'*éthyléthylène* et le *diméthyléthylène*



qui ne diffèrent que par la position de la double liaison.

L'*éthyléthylène* se produit facilement lorsque l'on décompose l'iodure de butyle normal par la potasse alcoolique

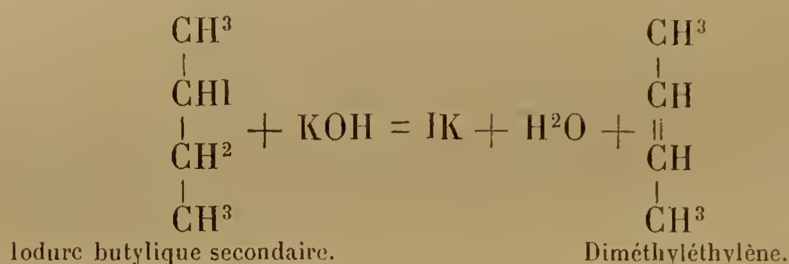


le même hydrocarbure se forme dans un grand nombre de réac-

tions pyrogénées, et on peut l'extraire aisément des produits les plus volatils du pétrole et des huiles de boghead.

C'est un gaz incolore, très odorant, soluble dans les huiles de pétrole. Il se condense à — 5°. Il s'unit facilement au brome, mais non à l'acide chlorhydrique concentré.

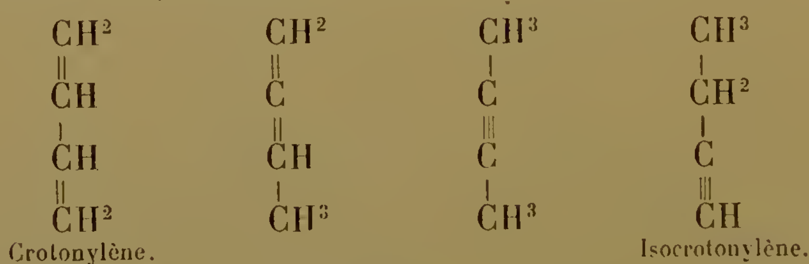
Le *diméthyléthylène* s'obtient en faisant réagir la potasse alcoolique sur l'iodure secondaire



Le procédé de préparation le plus avantageux consiste à faire tomber goutte à goutte de l'alcool isobutylique, sur du chlorure de zinc contenu dans une bouteille à mercure et fortement chauffé. L'alcool subit une décomposition profonde, et les gaz qui se dégagent, formés principalement d'isobutylène et de diméthyléthylène sont dirigés d'abord dans de l'acide chlorhydrique concentré pour retenir l'isobutylène, puis dans le brome. Le bromure qui se forme est rectifié, puis décomposé par le sodium. Cet hydrocarbure est toujours mélangé d'éthyléthylène. Il se condense vers 8° et s'unit directement au brome et à l'acide hypochloreux.

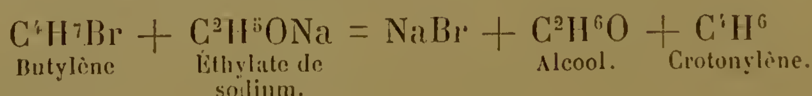
CROTONYLÈNES C^4H^6

523. — Quatre composés pourraient répondre à la formule C^4H^6; deux seraient des hydrocarbures éthyléniques et deux des hydrocarbures acétyléniques

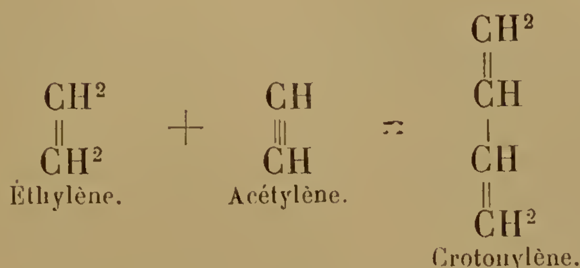


Le premier et le dernier sont seuls connus.

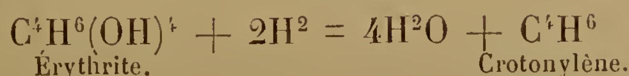
Le *crotonylène* se produit par la réaction de l'éthylate de sodium sur le butylène bromé (Caventou)



Il se produit également par union directe de l'éthylène et de l'acétylène (Berthelot)



ainsi que par la réduction de l'érythrite au moyen de l'acide formique (Henninger)



Cet hydrocarbure est liquide et bout vers 18°. Il a une odeur alliacée.

Il s'unit avec le brome en donnant, soit un bibromure $C^4H^6Br^2$, soit un tétrabromure $C^4H^6Br^4$, identique avec l'éther tétrabromhydrique de l'érythrite.

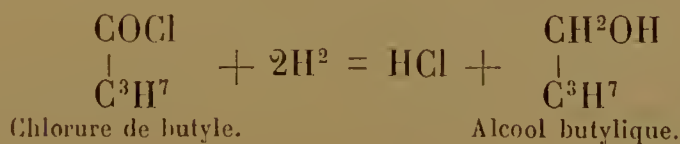
L'*isocrotonylène* s'obtient en traitant par la potasse alcoolique le chlorure $C^4H^8Cl^2$ dérivé du méthyléthylcarbonyle (Bruylants)



Il bout également vers 18° et s'unit avec 2 ou 4 atomes de brome. Mais, comme tous les carbures acétyléniques, il précipite les sels cuivreux et les sels d'argent, les premiers en jaune, les seconds en blanc.

ALCOOL BUTYLIQUE PRIMAIRE $CH^2OH-C^3H^7$

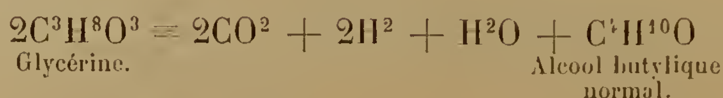
524. — L'alcool butylique primaire peut être obtenu au moyen de l'acide butyrique en réduisant son chlorure ou son aldéhyde par l'amalgame de sodium



Le meilleur procédé consiste à soumettre à la distillation sèche des portions de 100 grammes d'un mélange à parties égales de butyrate et de formiate de calcium. Le liquide distillé est rectifié, et la partie qui passe vers 75° est étendue d'eau, puis additionnée

d'amalgame de sodium, en ayant soin de neutraliser sans cesse avec de l'acide sulfurique étendu (Lieben et Rossi).

On obtient plus facilement l'alcool butylique normal par la fermentation de la glycérine sous l'influence du *bacillus butylicus* (Fitz) (voir § 472).



$$2C^3H^8O^3 = 2CO^2 + 2H^2 + H^2O + C^4H^{10}O$$

Glycérine. Alcool butylique normal.

Le liquide qui résulte de la fermentation, étant soumis à la distillation, fournit une couche huileuse que l'on sèche sur le carbonate de potassium et que l'on rectifie. C'est un liquide incolore, bouillant à 116°,9. Sa densité à 0° est 0,826. Il est assez soluble dans l'eau et en est précipité par addition de sels neutres.

ÉTHERS BUTYLIQUES.

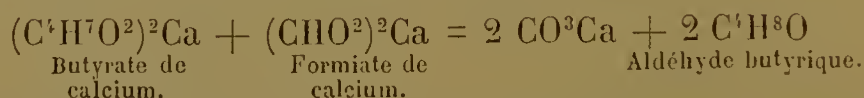
525. — Le *chlorure de butyle* s'obtient en chauffant en vase clos l'alcool butylique saturé de gaz chlorhydrique. C'est un liquide incolore bouillant à 78°. Le *bromure* et l'*iodure* peuvent s'obtenir de même, ainsi que par l'action du brome ou de l'iode sur l'alcool butylique en présence de phosphore. Le bromure bout à 100° et l'iodure à 130°.

L'*éther butylique* $(C^4H^9)^2O$ se prépare en faisant agir le bromure de butyle sur le butylate de sodium. C'est un liquide incolore, bouillant à 141°,5.

La *butylamine* C^4H^9,AzH^2 s'obtient en décomposant par la potasse l'isocyanate de butyle, elle bout à 75°; c'est une base énergique. L'acide azoteux la convertit en un mélange d'alcools butyliques normaux, primaire et secondaire.

ALDÉHYDE BUTYRIQUE.

526. — L'aldéhyde butyrique normale se prépare, comme nous l'avons indiqué plus haut (§ 524), en traitant par la chaleur un mélange de butyrate et de formiate de calcium



$$(C^4H^7O^2)^2Ca + (CHO^2)^2Ca = 2\ CO^3Ca + 2\ C^4H^8O$$

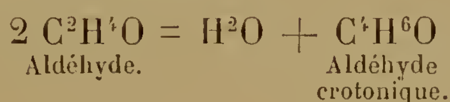
Butyrate de calcium. Formiate de calcium. Aldéhyde butyrique.

C'est une huile incolore, d'odeur désagréable, peu soluble dans l'eau, bouillant vers 75°. Elle s'oxide à l'air, en se transformant en acide butyrique. L'acide sulfurique la convertit en une masse rouge. L'ammoniaque s'unit avec l'aldéhyde butyrique en don-

nant un corps cristallisé en octaèdres. Leur solution réduit facilement le nitrate d'argent ammoniacal.

ALDÉHYDE CROTONIQUE C^4H^6O

527. — Ce composé, désigné autrefois sous le nom d'*acraldéhyde*, s'obtient en chauffant à 100°, une solution aqueuse d'aldéhyde avec du chlorure de zinc (Kékulé)



$$2\,C^2H^4O = H^2O + C^4H^6O$$

Aldéhyde. — Aldéhyde crotonique.

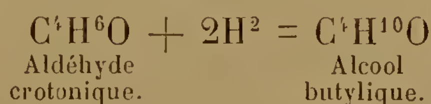
On l'obtient plus pure en décomposant l'aldol par la chaleur (Ad. Wurtz)



$$CHO{-}CH^2{-}CH(OH){-}CH^3 = H^2O + CHO{-}CH{=}CH{-}CH^3$$

Aldol. — Aldéhyde crotonique.

L'aldéhyde crotonique est un liquide incolore, mobile, d'odeur extrêmement acre, bouillant entre 103 et 105°, peu soluble dans l'eau. Elle s'oxide facilement et se convertit en acide crotonique solide. L'hydrogène naissant la transforme en alcool butylique, mélangé d'un peu d'alcool crotonique



$$C^4H^6O + 2H^2 = C^4H^{10}O$$

Aldéhyde crotonique. — Alcool butylique.

L'acide chlorhydrique gazeux s'unit avec l'aldéhyde crotonique et donne l'aldéhyde chlorobutyrique.

L'*acide crotonique* C^4H^8O est un liquide d'odeur irritante, bouillant à 117°. Il s'unit avec le brome en donnant l'alcool butylique bibromé $C^4H^8Br^2O$.

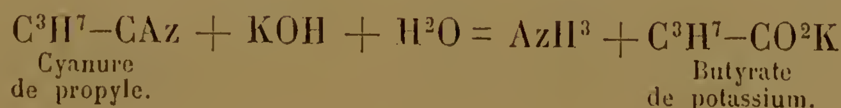


ACIDE BUTYRIQUE

$$\begin{array}{c} CO^2H \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

528. — L'acide butyrique existe dans la nature à l'état d'éthers. L'essence d'*Heracleum* est du butyrate d'hexyle ; celle de *Pastinaca* contient du butyrate d'octyle, enfin le beurre renferme une quantité notable de tributyrine, et c'est de là que M. Chevreul l'a extrait pour la première fois.

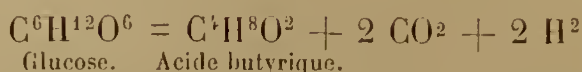
On peut l'obtenir en traitant le cyanure de propyle par la potasse



$$C^3H^7{-}CAz + KOH + H^2O = AzH^3 + C^3H^7{-}CO^2K$$

Cyanure de propyle. — Butyrate de potassium.

On l'obtient généralement par un dédoublement du glucose sous l'influence de vibrions, qui peut être représenté par l'équation (Pelouze et Gélis)



$$\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Acide butyrique.}}{C^4H^8O^2} + 2\,CO^2 + 2\,H^2$$

On mélange 3 kilogrammes de sucre de canne dissous dans 13 litres d'eau avec 15 grammes d'acide tartrique. On ajoute, après quelques jours, 4 kilogrammes de lait écrémé, 60 grammes de vieux fromage et 1500 grammes de blanc de Meudon, puis on abandonne à 30-35° pendant un mois ou deux, en renouvelant l'eau, quand elle s'évapore. Il se produit un abondant dégagement de gaz, et il se forme d'abord du lactate, puis du butyrate de calcium. On précipite alors le liquide par le carbonate de sodium, on filtre et on concentre le butyrate de sodium, de façon qu'il n'occupe que 3 litres environ. On sursature par l'acide sulfurique, et l'acide butyrique vient surnager ; on le décante, on le sèche et on le rectifie.

L'acide butyrique est un liquide incolore, très acide, d'odeur désagréable, soluble en toutes proportions dans l'eau, mais non dans les solutions salines. Il bout à 160°,4 et se prend en une masse solide dans un mélange réfrigérant.

L'acide iodhydrique concentré le transforme, à 275°, en butane (Berthelot).

L'acide nitrique le convertit à la longue en acide succinique (Dessaignes)



$$\underset{\text{Acide butyrique.}}{C^4H^8O^2} + 3\,O = H^2O + \underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4}$$

Les butyrates sont tous solubles dans l'eau. Celui de *calcium* $(C^4H^7O^2)^2Ca, H^2O$ est moins soluble à chaud qu'à froid. Aussi sa solution, saturée à froid, précipite-t-elle quand on la chauffe.

Le *butyrate de sodium* est déliquescent, très soluble dans l'eau ; il cristallise confusément. Le *sel d'argent* est anhydre, très peu soluble dans l'eau froide ; il se dépose de l'eau bouillante en prismes brillants.

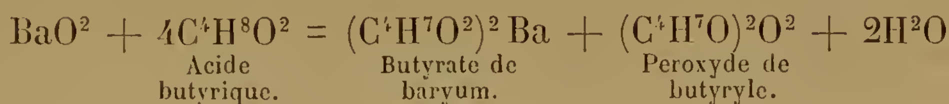
L'éther butyrique $C^4H^7O^2\,C^2H^5$ est un liquide incolore, peu soluble dans l'eau, bouillant à 119°. Il a une odeur d'ananas très agréable. On l'obtient artificiellement en saponifiant le beurre par

la potasse et décomposant ce savon par l'acide sulfurique et l'alcool.

Nous avons déjà signalé le butyrate d'hexyle qui forme la majeure partie de l'essence d'*Heracleum giganteum* et qui bout à 204°, ainsi que l'essence de *Pastinaca sativa*, qui bout à 244° et est formée de butyrate d'octyle.

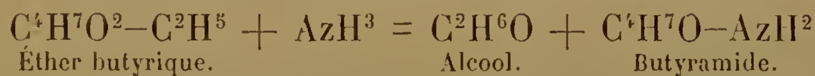
Le perchlorure de phosphore réagit sur l'acide butyrique et donne le *chlorure de butyryle* C^4H^7OCl, liquide incolore, bouillant à 100°. L'eau le décompose en acides chlorhydrique et butyrique, mais beaucoup plus difficilement que le chlorure d'acétyle (Gehrardt). Le butyrate de sodium réagit sur ce chlorure en donnant l'anhydride butyrique $(C^4H^7O)^2O$, qui bout à 191°.

On obtient le peroxide de butyryle $(C^4H^7O)^2O^2$ en traitant le peroxide de baryum par l'acide butyrique



Le produit de la réaction est repris par l'éther, filtré, et l'éther est évaporé. C'est un liquide épais, visqueux, soluble dans l'eau, détonant quand on le chauffe (Brodie).

La *butyramide* $C^4H^7O\text{-}AzH^2$, s'obtient en traitant le chlorure de butyryle ou l'éther butyrique par l'ammoniaque



Elle cristallise en lamelles nacrées fusibles à 115°, bouillant à 216°. Le perchlorure de phosphore lui enlève de l'eau et la convertit en *butyronitrile* C^4H^7Az, bouillant à 107°, identique avec le cyanure de propyle.

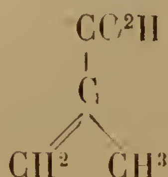
ACIDES CROTONIQUES $C^4H^6O^2$

529. — A l'acide butyrique correspondent deux acides non saturés, les *acides crotoniques*



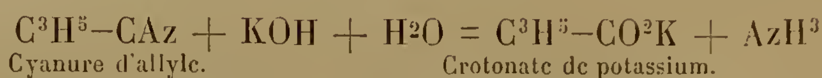
Ces acides ont reçu leur nom de l'huile de croton, mais on sait

aujourd'hui que l'acide que renferme cette huile est un isomère des deux précédents, c'est l'*acide méthacrylique*



que nous rattacherons à l'acide isobutyrique.

L'*acide crotonique* peut se préparer en décomposant le cyanure d'allyle par la potasse

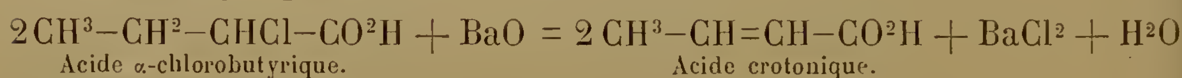


$$C^3H^5{-}CAz + KOH + H^2O = C^3H^5{-}CO^2K + AzH^3$$

Cyanure d'allyle. Crotonate de potassium.

Cette réaction doit fournir d'abord l'acide isocrotonique, qui subit une transformation moléculaire en acide crotonique.

Il se produit encore lorsque l'on traite par la baryte l'acide α-chlorobutyrique



$$2CH^3{-}CH^2{-}CHCl{-}CO^2H + BaO = 2CH^3{-}CH{=}CH{-}CO^2H + BaCl^2 + H^2O$$

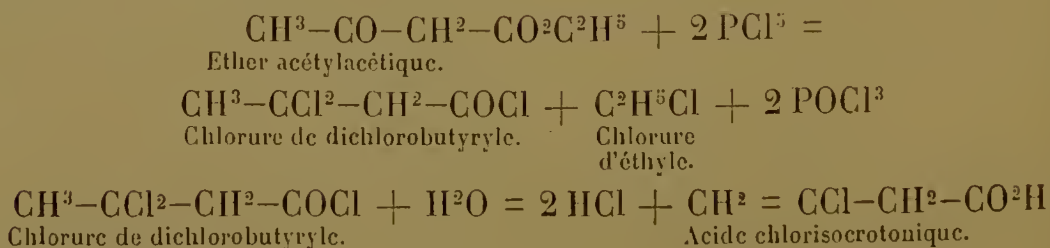
Acide α-chlorobutyrique. Acide crotonique.

Il cristallise en lamelles fusibles à 72°, et se sublime déjà à la température ordinaire. Il bout à 190°. Il se dissout dans 12 fois son poids d'eau.

L'acide crotonique s'unit avec les hydracides en donnant les acides butyriques substitués. Les crotonates alcalins sont anhydres, déliquescents et très solubles dans l'eau. Le sel d'argent est un précipité cristallin blanc, noircissant à la lumière. Il se dissout dans l'eau chaude et la solution laisse déposer de l'argent métallique.

L'éther crotonique bout à 142-143°.

L'*acide isocrotonique* s'obtient par réduction de l'acide chlorisocrotonique que l'on prépare de la façon suivante : L'éther acétylacétique est traité par 3 fois son poids de perchlorure de phosphore, et on chauffe tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, puis on distille avec de l'eau. Il passe un mélange d'éthers chlorocrotoniques et d'acide chlorisocrotonique formés d'après les équations



$$CH^3{-}CO{-}CH^2{-}CO^2C^2H^5 + 2PCl^5 =$$

Ether acétylacétique.

$$CH^3{-}CCl^2{-}CH^2{-}COCl + C^2H^5Cl + 2POCl^3$$

Chlorure de dichlorobutyryle. Chlorure d'éthyle.

$$CH^3{-}CCl^2{-}CH^2{-}COCl + H^2O = 2HCl + CH^2 = CCl{-}CH^2{-}CO^2H$$

Chlorure de dichlorobutyryle. Acide chlorisocrotonique.

L'acide chlorisocrotonique est isolé de ce mélange en le transformant en sel de potassium et distillant le liquide avec de l'eau (Geuther).

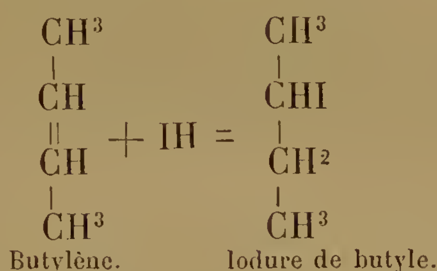
L'acide isocrotonique est une huile incolore, d'odeur pénétrante, bouillant à 171°. Il se transforme intégralement en acide crotonique quand on le maintient quelques heures à 185° (Hemilian). L'éther isocrotonique bout à 136°.

ALCOOL BUTYLIQUE SECONDAIRE



$$CH^3-CHOH-C^2H^5$$

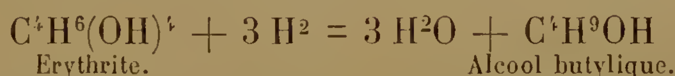
530. — L'alcool butylique secondaire s'obtient en traitant le butylène par l'acide iodhydrique et saponifiant par les méthodes habituelles l'iodure secondaire ainsi produit (de Luynes)



$$CH^3-CH=CH-CH^3 + IH = CH^3-CHI-CH^2-CH^3$$

Butylène. Iodure de butyle.

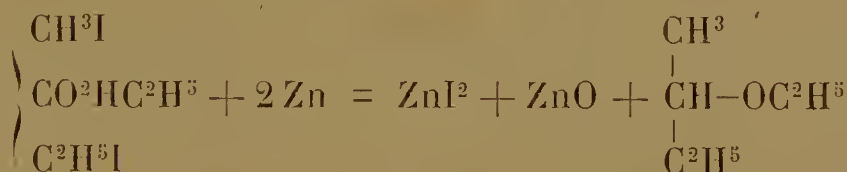
On peut également le préparer par réduction de l'érythrite au moyen de l'acide formique ou de l'acide iodhydrique



$$C^4H^6(OH)^4 + 3\,H^2 = 3\,H^2O + C^4H^9OH$$

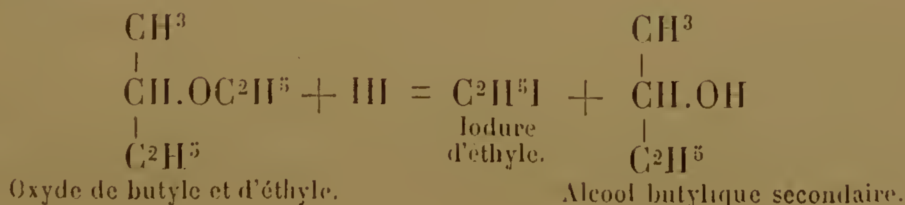
Erythrite. Alcool butylique.

Le procédé le plus avantageux pour le préparer consiste à faire bouillir longtemps au réfrigérant ascendant du formiate d'éthyle avec un mélange à parties égales d'iodure d'éthyle et de méthyle et du zinc en poudre (Kannonikoff et Saytzeff)



$$\left.\begin{matrix}CH^3I\\ CO^2HC^2H^5\\ C^2H^5I\end{matrix}\right\} + 2\,Zn = ZnI^2 + ZnO + CH^3-CH(-OC^2H^5)-C^2H^5$$

Le magma que l'on obtient ainsi est dissous dans l'acide chlorhydrique et la partie huileuse qui se sépare est traitée par l'acide iodhydrique

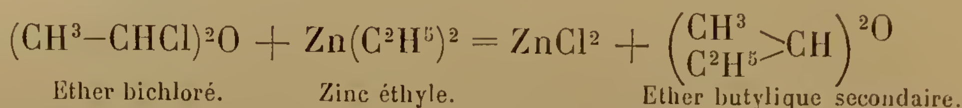


$$CH^3-CH.OC^2H^5-C^2H^5 + HI = C^2H^5I + CH^3-CH.OH-C^2H^5$$

Oxyde de butyle et d'éthyle. Iodure d'éthyle. Alcool butylique secondaire.

C'est un liquide incolore, bouillant à 96°. Il est assez soluble dans l'eau, et est précipité de sa solution par les sels neutres. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. L'oxidation le transforme en éthylméthycarbonyle $CH^3\text{-}CO\text{-}C^2H^5$. Sa densité à 0° est 0, 85.

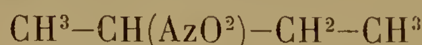
Son *iodure* s'obtient par les procédés ordinaires. Son éther prend naissance par l'action du zinc éthyle sur l'éther bichloré symétrique (M Hanriot)



$$(CH^3\text{–}CHCl)^2O + Zn(C^2H^5)^2 = ZnCl^2 + \left(\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>CH\right)^2O$$

Ether bichloré. Zinc éthyle. Ether butylique secondaire.

L'iodure de butyle réagit facilement sur le nitrite d'argent sec en donnant le *nitrobutane secondaire*



$$CH^3\text{–}CH(AzO^2)\text{–}CH^2\text{–}CH^3$$

Celui-ci se dissout facilement dans une solution potassique de nitrite de potassium ; l'acide sulfurique en sépare un corps solide blanc, cristallisé, qui est le *butylpseudonitrol*

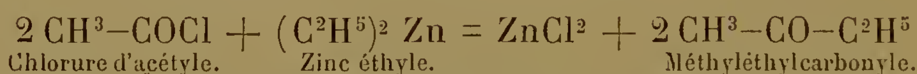


$$CH^3\text{–}C(AzO)(AzO^2)\text{–}CH^2\text{–}CH^3$$

Ce corps offre, comme le composé isopropylique correspondant, la propriété de colorer en bleu foncé ses dissolutions. On utilise souvent cette réaction pour distinguer l'alcool butylique secondaire de ses isomères.

MÉTHYLÉTHYLCARBONYLE $CH^3\text{—}CO\text{—}C^2H^5$

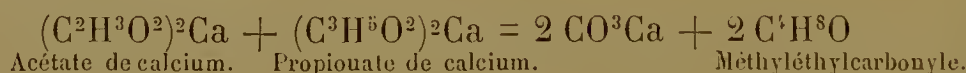
531. — Cette acétone prend naissance par oxidation de l'alcool précédent ; elle se forme par l'action du zinc éthyle sur le chlorure d'acétyle (Bouttlerow)



$$2\,CH^3\text{–}COCl + (C^2H^5)^2\,Zn = ZnCl^2 + 2\,CH^3\text{–}CO\text{–}C^2H^5$$

Chlorure d'acétyle. Zinc éthyle. Méthyléthylcarbonyle.

ainsi que par la distillation sèche d'un mélange d'acétate et de propionate de calcium



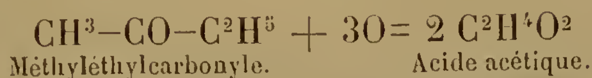
$$(C^2H^3O^2)^2Ca + (C^3H^5O^2)^2Ca = 2\,CO^3Ca + 2\,C^4H^8O$$

Acétate de calcium. Propionate de calcium. Méthyléthylcarbonyle.

Enfin on la rencontre en petite quantité dans l'acétone ordinaire et en quantité notable dans les produits de distillation sèche du lactate de calcium.

C'est un liquide incolore, mobile, bouillant à 81°. Sa densité à 13° est 0,8125. Il se dissout dans l'eau en toutes proportions

Il s'unit avec les disulfites alcalins, quoique moins facilement que l'acétone ordinaire. L'hydrogène naissant le convertit en alcool butylique secondaire. Les corps oxidants le dédoublent en acide acétique (Popoff)

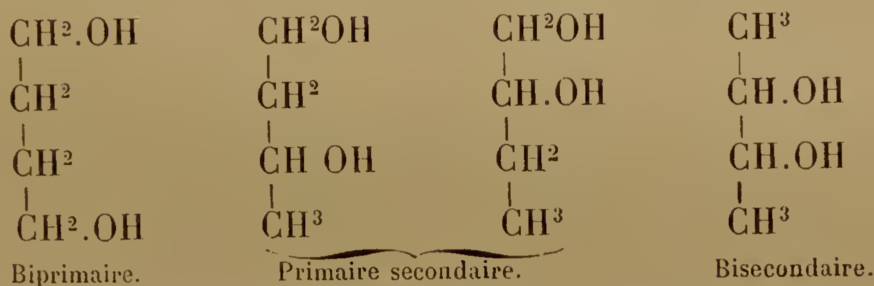


$$CH^3-CO-C^2H^5 + 3O = 2\,C^2H^4O^2$$

Méthyléthylcarbonyle. Acide acétique.

BUTYLGLYCOLS $C^4H^8(OH)^2$

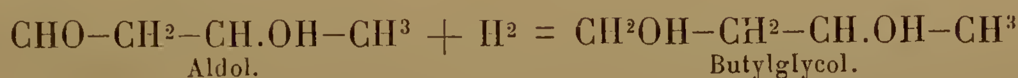
532. — Le butane normal peut donner naissance à 4 butylglycols



Biprimaire.	Primaire secondaire.	Primaire secondaire.	Bisecondaire.
$CH^2.OH$	CH^2OH	CH^2OH	CH^3
CH^2	CH^2	$CH.OH$	$CH.OH$
CH^2	$CH\ OH$	CH^2	$CH.OH$
$CH^2.OH$	CH^3	CH^3	CH^3

En réalité trois seulement sont connus, le butylglycol biprimaire n'ayant pu être isolé.

L'hydrogénation de l'aldol fournit un butylglycol primaire secondaire (Wurtz)



$$CHO-CH^2-CH.OH-CH^3 + H^2 = CH^2OH-CH^2-CH.OH-CH^3$$

Aldol. Butylglycol.

On opère en liqueur très légèrement acide et fortement refroidie, en ajoutant peu à peu l'amalgame de sodium. C'est un liquide épais, incolore, bouillant à 203-204°. L'oxidation le convertit en aldéhyde crotonique.

Le second butylglycol peut être obtenu au moyen du butylène (éthyléthylène) en le combinant au brome et en traitant le bromure par l'acétate d'argent, puis la potasse, comme pour le glycol ordinaire (Grabowsky et Saytzeff.) Il bout à 190-193°. Sa densité à 0° est 1,0189. A l'oxidation, il donne l'acide α-oxybutyrique



$$CH^2OH-CH.OH-C^2H^5 + O^2 = H^2O + CO^2H-CH.OH-C^2H^5$$

Butylglycol. Acide α-oxybutyrique.

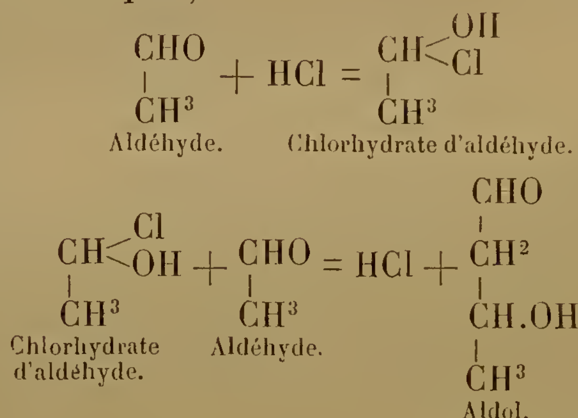
Son éther dibromhydrique est le bromure d'éthyléthylène (§ 522), Il bout à 166°. Sa densité à 0° est 1,876.

Le butylglycol bisecondaire prend naissance quand on traite de même le diméthyléthyléne (Wurtz). C'est un liquide épais, incolore, inodore, ayant une saveur sucrée. Il bout à 183°. Sa densité à 0° est 1,048. L'acide nitrique le convertit en acide oxa-

lique. La dibromhydrine de ce glycol, ou bromure de pseudo-butylène bout à 158°.

ALDOL $C^4H^8O^2$

533. — Ce corps important qui est devenu le point de départ de toute une série de composés, a été découvert par Wurtz. Il prend naissance par polymérisation de l'aldéhyde en présence d'acide chlorhydrique. Il se forme d'abord du chlorhydrate d'aldéhyde qui réagit sur une seconde molécule d'aldéhyde en donnant de l'aldol et de l'acide chlorhydrique (Wurtz, *Conférences de la société chimique*, 1883, p. 1)



Pour le préparer, on mèle peu à peu en refroidissant au dessous de 0°,1 p. de paraldéhyde, 1 p. d'eau et 2 p. d'acide chlorhydrique concentré. On abandonne plusieurs jours ce mélange à la lumière diffuse jusqu'à ce qu'il ait bruni et commence à devenir opaque; puis on l'étend d'eau, on sature par le carbonate de sodium, et on épuise à plusieurs reprises par l'éther le liquide filtré. L'aldol reste après évaporation de l'éther, sous forme d'un liquide sirupeux que l'on peut distiller sous pression réduite.

C'est un liquide incolore, épais, bouillant vers 100° sous une pression de 1^{cm} de mercure. Il se polymérise spontanément à la température ordinaire en donnant le *paraldol*, corps solide, cristallisé, fusible à 90°, se convertissant en aldol par distillation dans le vide. L'aldol, chauffé au-dessus de 120° se convertit en aldéhyde crotonique



$$C^4H^8O^2 = H^2O + C^4H^6O$$

Aldol. Aldéhyde crotonique.

L'hydrogène naissant le convertit en butylglycol, ainsi que nous l'avons dit plus haut; les oxidants donnent avec lui l'*acide dioxybutyrique*

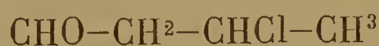


$$CO^2H-CH^2-CHOH-CH^3$$

L'ammoniaque s'unit avec l'aldol en donnant l'aldol-ammoniaque $C^4H^8O^2,AzH^3$ qui, à la distillation sèche fournit des bases à chaîne fermée appartenant à la série de la pyridine, dont la plus importante est l'aldéhydine.

ALDÉHYDES BUTYRIQUES CHLORÉES.

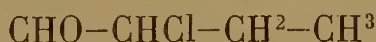
534. — On en connait deux isomères. L'une prend naissance quand on traite par un courant de gaz chlorhydrique une solution d'aldol dans 2 fois son volume d'eau. Elle a donc pour formule



$$CHO-CH^2-CHCl-CH^3$$

C'est un produit huileux, peu soluble dans l'eau, qui se dédouble à la distillation en acide chlorhydrique et eau. L'oxyde d'argent le convertit en crotonate d'argent.

Le second isomère prend naissance par union de l'aldéhyde crotonique avec le gaz chlorhydrique. On doit donc lui attribuer la formule



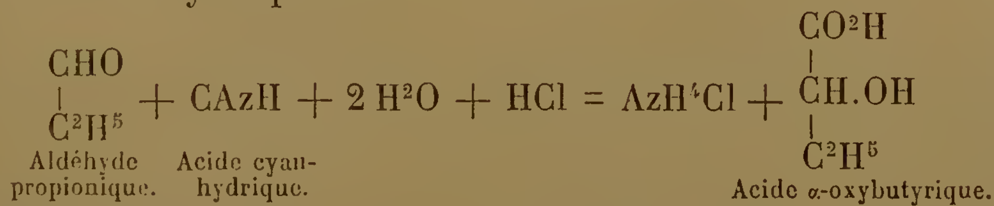
$$CHO-CHCl-CH^2-CH^3$$

Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 96°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, facilement solubles dans l'alcool bouillant.

ACIDES OXYBUTYRIQUES $C^4H^8O^3$

535. — Les trois acides oxybutyriques prévus par la théorie sont connus :

L'acide *α-oxybutyrique* $CO^2H—CH,OH—C^2H^5$ a été obtenu par MM. Friedel et Machuca en traitant l'acide α-bromobutyrique par l'oxyde d'argent. On peut également le préparer en abandonnant un mélange d'aldéhyde propionique, d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique



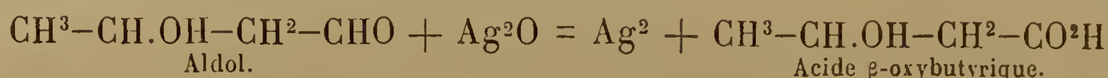
$$\begin{matrix} CHO \\ | \\ C^2H^5 \end{matrix} + CAzH + 2\,H^2O + HCl = AzH^4Cl + \begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CH.OH \\ | \\ C^2H^5 \end{matrix}$$

Aldéhyde propionique. — Acide cyanhydrique. — Acide α-oxybutyrique.

Il cristallise en aiguilles incolores, déliquescentes, fusibles à 44°, se sublimant quand on les chauffe avec précaution. Le sel de zinc a pour formule $(C^4H^7O^3)^2Zn,\ 2H^2O$ et cristallise en mamelons durs et rayonnés.

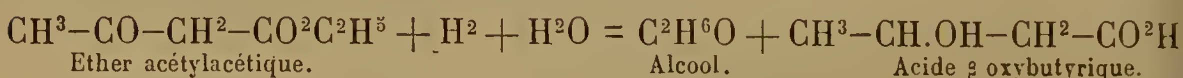
L'acide *α-chlorobutyrique* $C^4H^7ClO^2$ s'obtient par l'action directe du chlore sur l'acide butyrique en présence de l'iode. Il forme des aiguilles flexibles, fusibles à 99°. L'acide *α-bromobutyrique* peut s'obtenir de même ou par addition de l'acide bromhydrique avec l'acide crotonique. C'est un liquide bouillant à 217°. L'acide iodé correspondant cristallise en prismes fusibles à 110°.

L'acide *β-oxybutyrique* s'obtient en traitant l'aldol qui est son aldéhyde par l'oxyde d'argent (Wurtz)



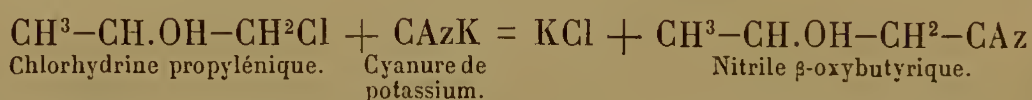
$$\underset{\text{Aldol.}}{CH^3{-}CH.OH{-}CH^2{-}CHO} + Ag^2O = Ag^2 + \underset{\text{Acide β-oxybutyrique.}}{CH^3{-}CH.OH{-}CH^2{-}CO^2H}$$

Il se prépare encore par hydrogénation de l'éther acétylacétique (Wislicenus)



$$\underset{\text{Ether acétylacétique.}}{CH^3{-}CO{-}CH^2{-}CO^2C^2H^5} + H^2 + H^2O = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + \underset{\text{Acide β oxybutyrique.}}{CH^3{-}CH.OH{-}CH^2{-}CO^2H}$$

ou en traitant la chlorhydrine propylénique par le cyanure de potassium et saponifiant le nitrile formé par l'acide chlorhydrique (Markownikoff)

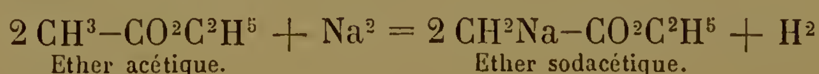


$$\underset{\text{Chlorhydrine propylénique.}}{CH^3{-}CH.OH{-}CH^2Cl} + \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{CAzK} = KCl + \underset{\text{Nitrile β-oxybutyrique.}}{CH^3{-}CH.OH{-}CH^2{-}CAz}$$

C'est un liquide incolore, sirupeux, volatil avec la vapeur d'eau. Le sel de sodium est déliquescent; le sel d'argent forme de petits cristaux assez solubles dans l'eau.

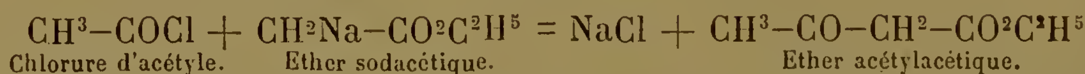
ÉTHER ACÉTYLACÉTIQUE.

536. — Ce composé important a été découvert par Geuther et étudié principalement par Wislicenus et ses élèves. Lorsque l'on traite l'éther acétique par le sodium, un atome d'hydrogène y est remplacé par un de sodium



$$2\,\underset{\text{Ether acétique.}}{CH^3{-}CO^2C^2H^5} + Na^2 = 2\,\underset{\text{Ether sodacétique.}}{CH^2Na{-}CO^2C^2H^5} + H^2$$

et l'éther sodacétique, traité par l'acide acétique ou le chlorure d'acétyle, donne l'éther acétylacétique.



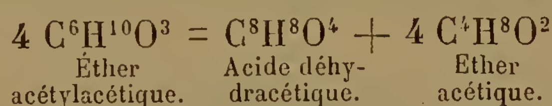
$$\underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{CH^3{-}COCl} + \underset{\text{Ether sodacétique.}}{CH^2Na{-}CO^2C^2H^5} = NaCl + \underset{\text{Ether acétylacétique.}}{CH^3{-}CO{-}CH^2{-}CO^2C^2H^5}$$

Voici comment il convient d'opérer : On verse dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant 1 kilogr. d'éther acétique pur, et on y ajoute en une fois 100 grammes de sodium en petits

fragments. Une réaction assez vive se déclare et le liquide se met à bouillir (il ne dégage pas d'hydrogène, celui qui prend naissance dans la réaction réduit une portion de l'éther acétique). On termine la réaction en chauffant au bain-marie, et quand le sodium est dissous, on ajoute 550 grammes d'acide acétique à 50 0/0, on laisse refroidir et on ajoute un demi-litre d'eau. Il se sépare une couche huileuse que l'on sèche sur le chlorure de calcium et l'on rectifie.

La bonne portion bout entre 175 et 185°. Il est inutile de pousser plus loin les fractionnements, l'éther se décomposant un peu à chaque distillation. Quand l'opération est bien menée, on obtient en éther acétylacétique environ le 5e de l'éther acétique employé.

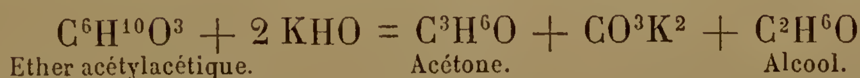
Cet éther est un liquide incolore, bouillant à 182°. Il est peu soluble dans l'eau, et cette solution se colore en rouge intense par le chlorure ferrique. Lorsqu'on le chauffe plusieurs heures à 250°, il se dédouble en éther acétique et acide déhydracétique



$$4\,C^6H^{10}O^3 = C^8H^8O^4 + 4\,C^4H^8O^2$$

Éther acétylacétique. — Acide déhydracétique. — Ether acétique.

Les alcalis le convertissent en acétone, acide carbonique et alcool

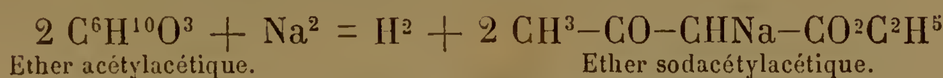


$$C^6H^{10}O^3 + 2\,KHO = C^3H^6O + CO^3K^2 + C^2H^6O$$

Ether acétylacétique. — Acétone. — Alcool.

Le perchlorure de phosphore le transforme en un mélange d'acides chlorocrotonique et chlorisocrotonique.

Le sodium réagit sur cet éther comme sur l'éther acétique et donne deux dérivés sodés



$$2\,C^6H^{10}O^3 + Na^2 = H^2 + 2\,CH^3{-}CO{-}CHNa{-}CO^2C^2H^5$$

Ether acétylacétique. — Ether sodacétylacétique.

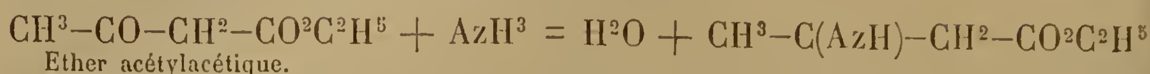


$$C^6H^{10}O^3 + Na^2 = H^2 + CH^3{-}CO{-}CNa^2{-}CO^2C^2H^5$$

Ether acétylacétique. — Ether disodacétylacétique.

On peut encore obtenir ces mêmes composés en traitant l'éther acétylacétique par l'éthylate de sodium ou même la potasse alcoolique. Les autres dérivés métalliques de cet éther s'obtiennent par double décomposition avec le précédent ou en traitant une solution de l'oxyde métallique dans l'ammoniaque ou la potasse par l'éther acétylacétique. Le sel de cuivre $(C^6H^9O^3)^2Cu$ forme des aiguilles brillantes fusibles à 182°, se sublimant dès 178°. Le sel d'aluminium $(C^4H^9O^3)^6Al^2$ cristallise en aiguilles d'un bel éclat, fusibles à 76°.

L'ammoniaque réagit sur l'éther acétylacétique et remplace l'atome d'oxygène par un groupe AzH

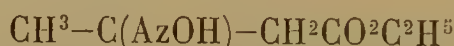


$$CH^3{-}CO{-}CH^2{-}CO^2C^2H^5 + AzH^3 = H^2O + CH^3{-}C(AzH){-}CH^2{-}CO^2C^2H^5$$

Ether acétylacétique.

le composé formé cristallise en prismes clinorhombiques incolores, déliquescents, fusibles à 37°.

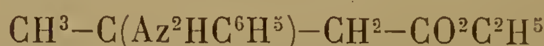
L'hydroxylamine s'unit avec l'éther acétylacétique en donnant l'éther β isonitrosobutyrique



$$CH^3{-}C(AzOH){-}CH^2CO^2C^2H^5$$

liquide huileux non distillable. Ce corps est plus stable que l'éther qui lui a donné naissance, car on peut en extraire l'acide correspondant qui cristallise en prismes peu solubles, fusibles à 140°.

De même la phénylhydrazine et l'éther acétylacétique donnent le composé



$$CH^3{-}C(Az^2HC^6H^5){-}CH^2{-}CO^2C^2H^5$$

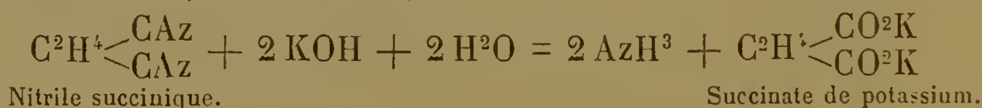
qui se transforme en antipyrine quand on le traite par la soude (L. Knorr).



ACIDE SUCCINIQUE $\begin{matrix} CH^2{-}CO^2H \\ | \\ CH^2{-}CO^2H \end{matrix}$

537. — L'acide succinique a été découvert en 1550, par Agricola, qui le trouva parmi les produits de distillation sèche de l'ambre jaune ou *succin*. Lemery (1675) reconnut sa nature acide; Bergmann et Berzélius étudièrent ses principales propriétés et fixèrent sa composition; enfin Maxwell Simpson en fit la synthèse (*Rép. Chim. pure*, 1861, p. 100).

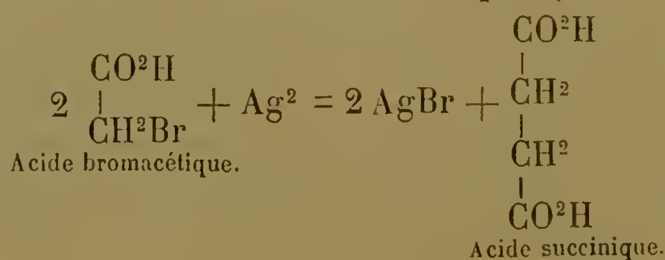
L'acide succinique prend naissance dans un grand nombre de réactions. Le dicyanure d'éthylène (nitrile succinique), en fournit par hydratation (M. Simpson)



$$C^2H^4{<}\begin{matrix} CAz \\ CAz \end{matrix} + 2\,KOH + 2\,H^2O = 2\,AzH^3 + C^2H^4{<}\begin{matrix} CO^2K \\ CO^2K \end{matrix}$$

Nitrile succinique. — Succinate de potassium.

L'acide butyrique, un grand nombre d'acides gras supérieurs, en fournissent par oxydation. L'acide bromacétique traité par l'argent réduit, donne de l'acide succinique (Steiner)



$$2\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CH^2Br \end{matrix} + Ag^2 = 2\,AgBr + \begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$$

Acide bromacétique. — Acide succinique.

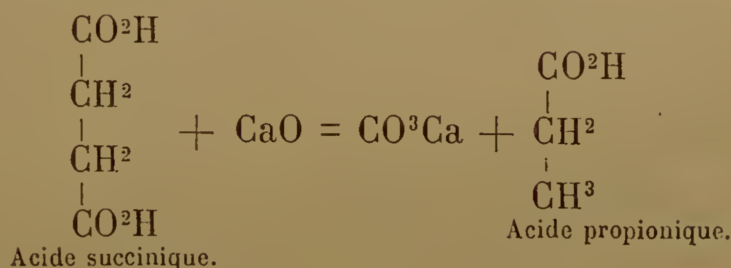
On le rencontre en petite quantité parmi les produits de la fermentation alcoolique, et on peut aisément l'obtenir par fermentation du malate de calcium (Dessaignes).

Voici comment il convient d'opérer :

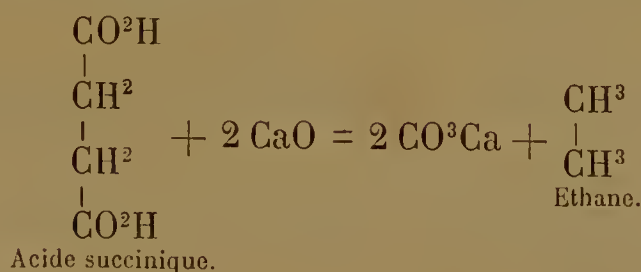
On prend 1 kilogr. de malate de calcium brut, que l'on étend de 6 kilogr. d'eau et auquel on ajoute 250 gr. de levure de bière et on laisse fermenter 15 jours à une température de 15 à 20°. Il se dégage de l'acide carbonique, et il se précipite un mélange de carbonate et de succinate de calcium. Ce dépôt, bien lavé à l'eau, est traité par l'acide sulfurique étendu, porté à l'ébullition, filtré, puis concentré ; il se dépose des cristaux d'acide succinique que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Un kilogramme de malate peut fournir environ 300 gr. d'acide succinique.

538. — L'acide succinique cristallise en prismes orthorhombiques incolores, assez solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool. Il fond à 180° et bout à 235° en se dédoublant partiellement en eau et anhydride succinique. Lorsqu'on le chauffe, avec un excès de chaux, il fournit d'abord du propionate de calcium, puis de l'éthane (M. Hanriot)



Acide succinique. Acide propionique.



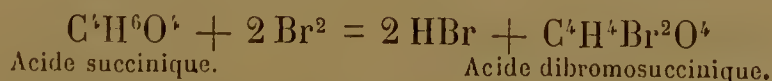
Acide succinique. Ethane.

Le brome réagit à 180° sur l'acide succinique en donnant les acides monobromo et dibromosucciniques (Kékulé)



$$C^4H^6O^4 + Br^2 = HBr + C^4H^5BrO^4$$

Acide succinique. Acide monobromosuccinique.



$$C^4H^6O^4 + 2\,Br^2 = 2\,HBr + C^4H^4Br^2O^4$$

Acide succinique. Acide dibromosuccinique.

L'acide succinique est dibasique ; les succinates alcalins sont

solubles; les autres le sont peu. Le succinate ferrique est une gelée rouge complétement insoluble.

Le *succinate d'ammonium* $C^4H^4O^4(AzH^4)^2$ cristallise en prismes hexagonaux très solubles dans l'eau et dans l'alcool. A la distillation sèche il donne de la succinimide.

Il est fréquemment employé comme réactif des sels de fer.

Le *succinate d'argent* $C^4H^4O^4Ag^2$ est un précipité blanc, amorphe, détonant par la chaleur. Le *succinate neutre de calcium* $C^4H^4O^4Ca,H^2O$ est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans les acides minéraux ; le sel acide $(C^4H^5O^4)^2Ca,2H^2O$ est un peu plus soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

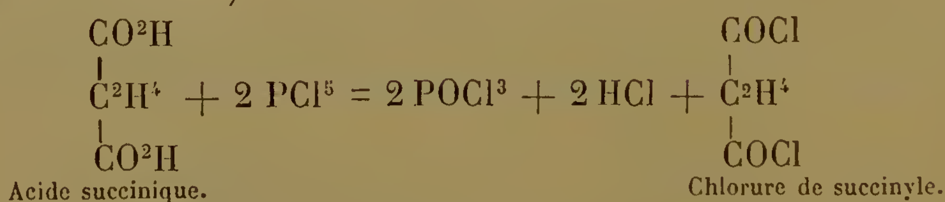
On prépare le *succinate d'éthyle* $C^4H^4O^4(C^2H^5)^2$ en chauffant au réfrigérant ascendant pendant 2 heures, 20 p. d'acide succinique, 8 p. d'alcool et 1 p. d'acide sulfurique. On distille ensuite l'alcool au bain marie, et on précipite le résidu par l'eau. L'éther est séché sur le chlorure de calcium, puis rectifié.

C'est un liquide d'odeur agréable, bouillant à 217°, peu soluble dans l'eau. Sa densité à 0° est 1,0718.

Le *succinate acide d'éthyle* $C^4H^4O^4\langle{}^{C^2H^5}_{H}$ (improprement appelé acide éthyl-succinique) s'obtient en faisant bouillir l'anhydride succinique avec de l'alcool. On ajoute de l'eau, on sépare le succinate d'éthyle formé, on sature par la baryte, on évapore à sec et on dissout l'éthyl-succinate de baryum dans l'alcool. Il cristallise en petits prismes très solubles dans l'eau et l'alcool. L'acide libre, obtenu en décomposant ce sel par l'acide sulfurique, est un liquide sirupeux et inodore, non volatil.

CHLORURE ET ANHYDRIDE SUCCINIQUES

539. — Le perchlorure de phosphore donne avec l'acide et l'anhydride succiniques du chlorure de succinyle $C^4H^2O^2Cl^2$ (Gehrardt et Chiozza)



$$\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ C^2H^4 \\ | \\ CO^2H \end{matrix} + 2\,PCl^5 = 2\,POCl^3 + 2\,HCl + \begin{matrix} COCl \\ | \\ C^2H^4 \\ | \\ COCl \end{matrix}$$

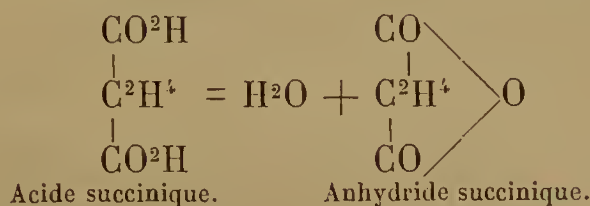
Acide succinique. — Chlorure de succinyle.

Celui-ci forme un liquide fumant à l'air, bouillant à 190°, se prenant en une masse cristalline à 0°. L'humidité le décompose lentement en régénérant l'acide succinique.

Ce chlorure semble mélangé d'une certaine quantité d'un isomère ayant pour formule



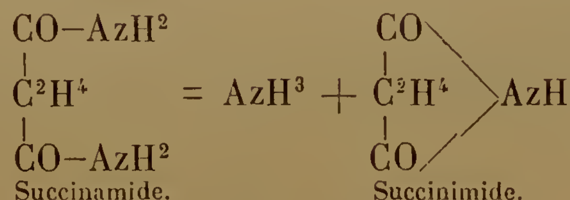
On obtient dans la même réaction une certaine quantité d'anhydride succinique qui prend naissance par déshydratation de l'acide; il s'en forme déjà un peu quand on sublime l'acide



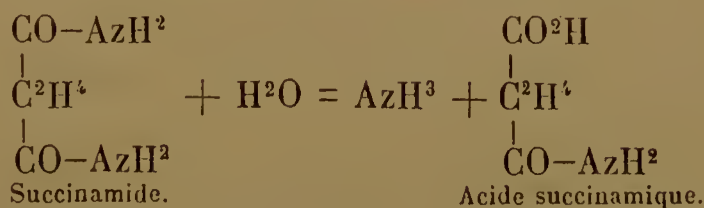
Le procédé le plus avantageux pour le préparer, consiste à sublimer l'acide succinique avec de l'anhydride phosphorique. C'est une masse blanche, cristallisant en longues aiguilles fusibles à 119°, bouillant vers 250°.

SUCCINAMIDE

540. — Ce corps, analogue de l'oxamide, ne peut-être préparé comme elle en chauffant le sel ammoniacal en présence d'un déshydratant, car elle se dédouble facilement en ammoniaque et succinimide (Fehling)

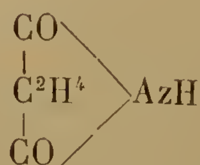


On l'obtient en mélangeant du succinate d'éthyle avec de l'ammoniaque alcoolique. Il se dépose des aiguilles de succinamide que l'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau bouillante. Elle forme des prismes incolores, presque insolubles dans l'eau froide, l'alcool et l'éther, solubles dans l'eau bouillante. Lorsque l'on la fait bouillir avec de l'eau de chaux, elle se transforme un *succinamate de calcium* (Fehling)

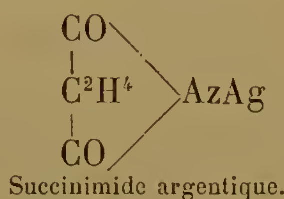


L'acide libre cristallise en prismes solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool absolu et dans l'éther.

La *succinimide*



s'obtient en traitant l'anhydride succinique par le gaz ammoniac. Le procédé le plus simple pour la préparer consiste à distiller rapidement le succinate d'ammonium et à faire cristalliser dans l'alcool le produit distillé. Elle forme des tables rhombiques transparentes renfermant une molécule d'eau de cristallisation. Elle fond à 126° et bout à 288°. Elle est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse précipite les sels d'argent et de mercure (Dessaignes) en formant de véritables sels où l'atome d'hydrogène combiné à l'azote est remplacé par un atome de métal

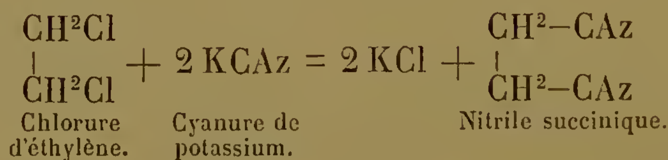


Succinimide argentique.

La succinimide argentique cristallise en prismes quadratiques brillants, peu solubles dans l'eau et l'alcool froids, détonant par la chaleur. L'iode peut remplacer l'atome d'argent en donnant l'*iodosuccinimide* $C^4H^4O^2AzI$, fusible à 133° en se décomposant.

NITRILE SUCCINIQUE

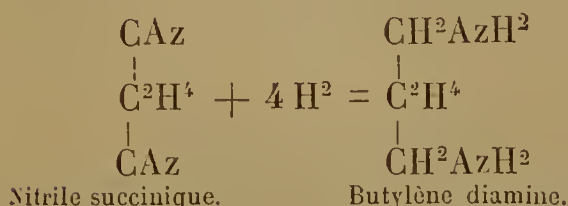
541. — On l'obtient en chauffant du chlorure ou du bromure d'éthylène avec une solution alcoolique de cyanure de potassium (M. Simpson)



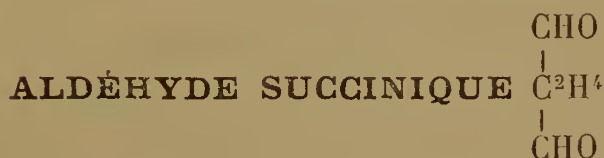
Cette synthèse lui a valu également le nom de cyanure d'éthylène C'est une masse cristalline, fusible à 55°, distillable sous pression réduite.

La potasse alcoolique le convertit en ammoniaque et succinate

de potassium ; l'hydrogène naissant le transforme en butylène diamine

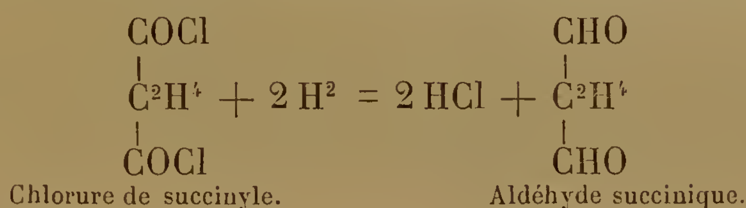


Nitrile succinique. Butylène diamine.



ALDÉHYDE SUCCINIQUE

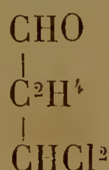
542. — L'aldéhyde succinique peut être préparée par réduction du chlorure de succinyle par l'hydrogène naissant (Saytzeff)



Chlorure de succinyle. Aldéhyde succinique.

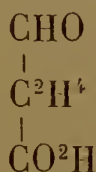
Voici comment il faut opérer. Le chlorure de succinyle étant décomposé par l'eau, on le dissout dans l'acide acétique mélangé d'éther absolu, et on fait tomber ce liquide sur de l'amalgame de sodium refroidi à 0°. Une fois la réaction terminée, on chasse l'éther, et on rectifie le résidu.

L'aldéhyde succinique est un liquide incolore, bouillant à 201°, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le perchlorure de phosphore la convertit en aldéhyde butyrique dichlorée



bouillant à 225°.

Les oxydants la transforment d'abord en un acide aldéhydique



puis en acide succinique.

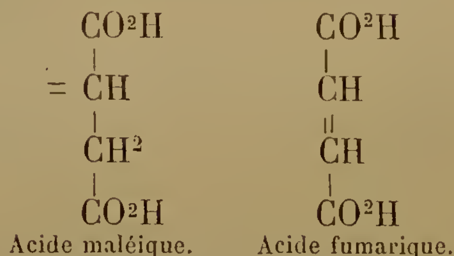
D'après ce que nous avons dit de la formule dissymétrique possible pour le chlorure de succinyle, il faudrait modifier la for-

mule de l'aldéhyde succinique, qui deviendrait l'anhydride d'un acide alcool

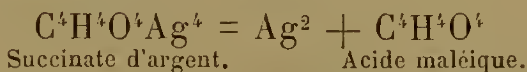


ACIDE MALÉIQUE

543. — On connaît deux composés répondant à la formule d'un acide succinique non saturé $C^2H^2(CO^2H)^2$, qui sont les acides maléique et fumarique. L'acide maléique et ses dérivés se transforment facilement en composés fumariques et réciproquement; aussi l'étude de l'isomérie de ces composés est-elle difficile. L'hypothèse la plus plausible pour rendre compte de cette isomérie consiste à admettre que ces acides sont représentés pas les formules



L'acide maléique se forme quand on chauffe le succinate d'argent mélangé de sable pour diviser la chaleur (Bourgoin)



Il se produit plus simplement quand on chauffe l'acide malique jusqu'à ce que le résidu commence à devenir épais. On éteint alors le feu, et la distillation continue pendant quelque temps. La liqueur distillée, concentrée au bain-marie, laisse déposer des cristaux d'acide maléique (Pelouze).

Cet acide se présente en prismes rhomboïdaux obliques fusibles à 130°, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; à 160° il entre en ébullition, mais se décompose en eau et anhydride maléique $C^4H^2O^3$. Lorsque l'on le maintient longtemps à 130°, il se convertit en acide fumarique. Il subit la même transposition par l'action d'un certain nombre de réactifs tels que l'iode, le brome, l'acide bromhydrique. Le brome le convertit en acide *isodibrosuccinique* $C^4H^4Br^2O^4$; il se forme en même temps une certaine quantité d'acide dibromosuccinique ordinaire qui prend naissance par l'action du brome sur l'acide fumarique produit. Cet acide isodibromosuccinique doit avoir pour formule



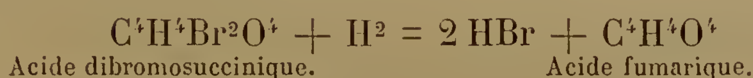
Il cristallise en lames fusibles à 160°, se décomposant vers 180°.

L'*anhydride maléique* qui prend naissance par l'action de la chaleur sur l'acide maléique ou l'acide fumarique, fond à 57° et bout à 176°.

ACIDE FUMARIQUE

544. — Cet acide a été découvert, en 1819, par Lassaigne, parmi les produits de décomposition de l'acide malique par la chaleur. On le rencontre dans la fumeterre et dans un grand nombre de végétaux (acide bolétique, acide lichénique).

Il se produit par la réduction de l'acide dibromosuccinique (Kékulé)



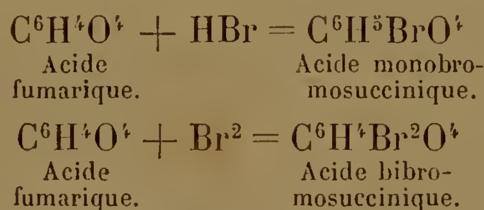
$$C^4H^4Br^2O^4 + H^2 = 2\,HBr + C^4H^4O^4$$

Acide dibromosuccinique. — Acide fumarique.

Le procédé le plus commode pour le préparer, consiste à chauffer à 180° en vases clos l'acide malique avec un peu d'eau (Yungfleisch).

Il cristallise en prismes incolores, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante. Quand on le chauffe, il ne fond pas, mais se convertit en anhydride maléique en perdant de l'eau.

L'hydrogène naissant le transforme en acide succinique. L'acide bromhydrique donne de l'acide monobromosuccinique, et le brome, de l'acide dibromosuccinique ordinaire décomposable entre 200 et 230° sans fondre



$$C^6H^4O^4 + HBr = C^6H^5BrO^4$$

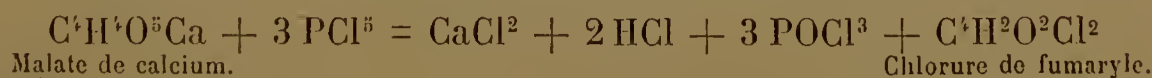
Acide fumarique. — Acide monobromosuccinique.

$$C^6H^4O^4 + Br^2 = C^6H^4Br^2O^4$$

Acide fumarique. — Acide bibromosuccinique.

L'acide fumarique forme des sels et des éthers bien définis. Son sel d'argent est un précipité blanc, entièrement insoluble dans l'eau. Il détone quand on le chauffe. Son éther méthylique $C^4H^2(CH^3)^2O^4$ fond à 102° et est volatil avec la vapeur d'eau.

On obtient le *chlorure de fumaryle* $C^2H^2(COCl)^2$ en distillant le malate de calcium avec du perchlorure de phosphore

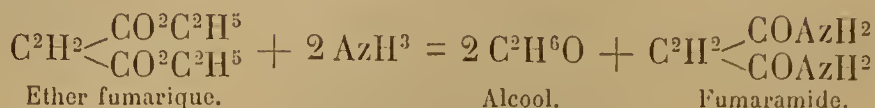


$$C^4H^4O^5Ca + 3\,PCl^5 = CaCl^2 + 2\,HCl + 3\,POCl^3 + C^4H^2O^2Cl^2$$

Malate de calcium. — Chlorure de fumaryle.

C'est un liquide incolore, bouillant à 170°.

L'éther fumarique donne avec l'ammoniaque la *fumaramide* (Dessaignes)

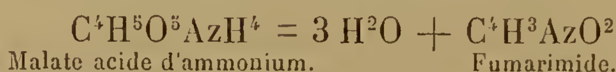


$$C^2H^2<^{CO^2C^2H^5}_{CO^2C^2H^5} + 2\,AzH^3 = 2\,C^2H^6O + C^2H^2<^{COAzH^2}_{COAzH^2}$$

Ether fumarique. Alcool. Fumaramide.

qui cristallise en lamelles incolores, solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'eau froide.

La *fumarimide* $C^2H^2(CO)^2AzH$ prend naissance par distillation sèche du malate acide d'ammonium (Dessaignes)



$$C^4H^5O^5AzH^4 = 3\,H^2O + C^4H^3AzO^2$$

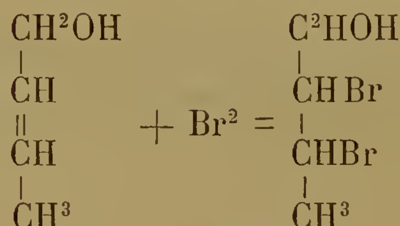
Malate acide d'ammonium. Fumarimide.

c'est une poudre amorphe, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante.

GLYCÉRINE BUTYLIQUE $C^4H^7(OH)^3$

545. — La glycérine butylique pourrait exister sous deux formes isomériques dont une seule est connue, mais on en connait quelques dérivés dont les plus importants sont le *chloral butylique*, l'*acide dioxybutyrique* et l'*acide malique*.

L'alcool crotonique forme avec le brome un bibromure



$$\begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + Br^2 = \begin{matrix} C^2HOH \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

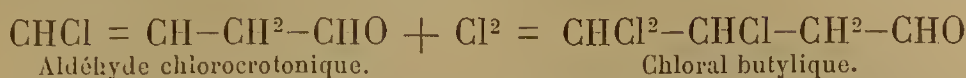
et celui-ci se transforme en glycérine butylique quand on le chauffe longtemps avec de l'eau. C'est un liquide épais, bouillant à 172-175°. Il se transforme de nouveau en alcool crotonique quand on le chauffe avec de l'acide oxalique (Lieben).

CHLORAL BUTYLIQUE $C^4H^3Cl^3O$

546. — Le chloral butylique prend naissance quand on fait passer pendant longtemps un courant de chlore dans de l'aldéhyde. Le liquide s'échauffe et se sépare en deux couches, l'inférieure est agitée avec l'acide sulfurique, puis rectifiée.

Le corps ainsi obtenu fut d'abord désigné par Krammer et Pinner sous le nom de *chloral crotonique*, les analyses et le mode de formation semblant lui assigner la formule $C^4H^5Cl^3O$. De

nouvelles analyses et surtout la synthèse par l'aldéhyde crotonique monochlorée et le chlore



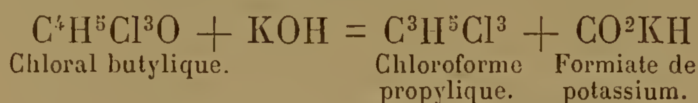
$$CHCl = CH{-}CH^2{-}CHO + Cl^2 = CHCl^2{-}CHCl{-}CH^2{-}CHO$$

Aldéhyde chlorocrotonique. Chloral butylique.

firent modifier sa formule et son nom. Il faut toutefois remarquer que ce composé n'est pas un véritable chloral, c'est-à-dire que ses trois atomes de chlore ne sont pas réunis à un même atome de carbone.

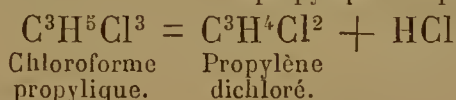
C'est un liquide incolore, d'odeur désagréable, bouillant à 163-165°, insoluble dans l'eau avec laquelle il forme un hydrate $C^4H^5Cl^3O,H^2O$ qui cristallise en lamelles incolores, fusibles à 78°, distillant sans décomposition.

Les alcalis le décomposent en formiate et chloroforme propylique; ce dernier perd de l'acide chlorhydrique pour donner le propylène dichloré bouillant à 78°



$$C^4H^5Cl^3O + KOH = C^3H^5Cl^3 + CO^2KH$$

Chloral butylique. Chloroforme propylique. Formiate de potassium.



$$C^3H^5Cl^3 = C^3H^4Cl^2 + HCl$$

Chloroforme propylique. Propylène dichloré.

ACIDE TRICHLOROBUTYRIQUE $C^4H^3Cl^3O^2$

547. — L'acide nitrique transforme peu à peu à froid le chloral butylique en acide trichlorobutyrique (Judson)

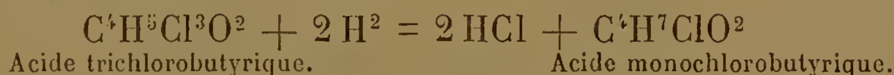


$$CHCl^2{-}CHCl{-}CH^2{-}CO^2H$$

liquide incolore, bouillant à 234-236° se concrétant en aiguilles incolores fusibles à 44°. Le sel de potassium cristallise en prismes peu solubles dans l'alcool; celui d'argent est un précipité cristallin, insoluble dans l'ammoniaque.

L'éther éthylique bout à 212°.

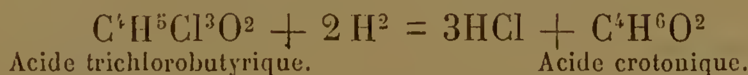
Le zinc et l'acide chlorhydrique le réduisent en acide monochlorobutyrique fusible à 100°



$$C^4H^5Cl^3O^2 + 2\,H^2 = 2\,HCl + C^4H^7ClO^2$$

Acide trichlorobutyrique. Acide monochlorobutyrique.

tandis que l'amalgame de sodium fournit l'acide crotonique fusible à 76°.



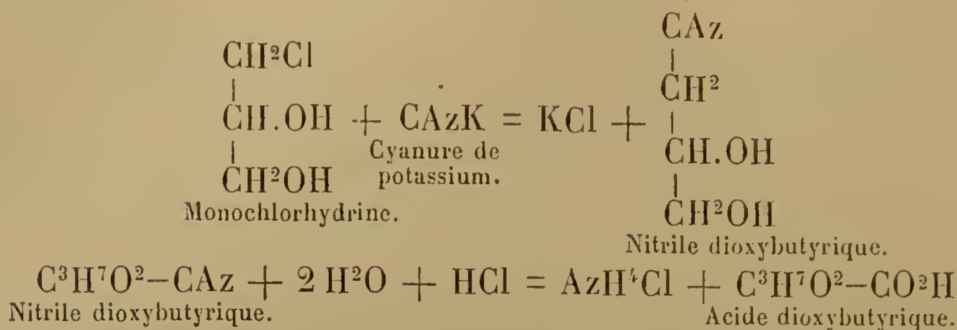
$$C^4H^5Cl^3O^2 + 2\,H^2 = 3HCl + C^4H^6O^2$$

Acide trichlorobutyrique. Acide crotonique.

ACIDE DIOXYBUTYRIQUE $C^4H^8O^4$

548. — Le nitrile de l'acide dioxybutyrique prend naissance quand on traite la monochlorhydrine de la glycérine par le cya-

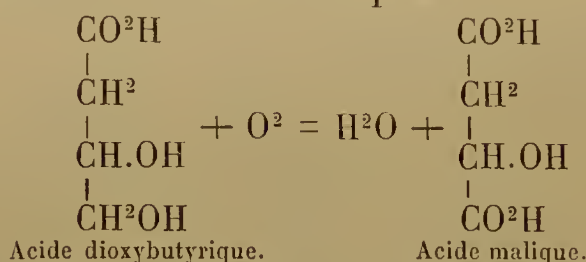
nure de potassium. Ce nitrile, bouilli avec l'acide chlorhydrique, fournit l'acide dioxybutyrique (M. Hanriot)



$$C^3H^7O^2{-}CAz + 2\,H^2O + HCl = AzH^4Cl + C^3H^7O^2{-}CO^2H$$

Nitrile dioxybutyrique. Acide dioxybutyrique.

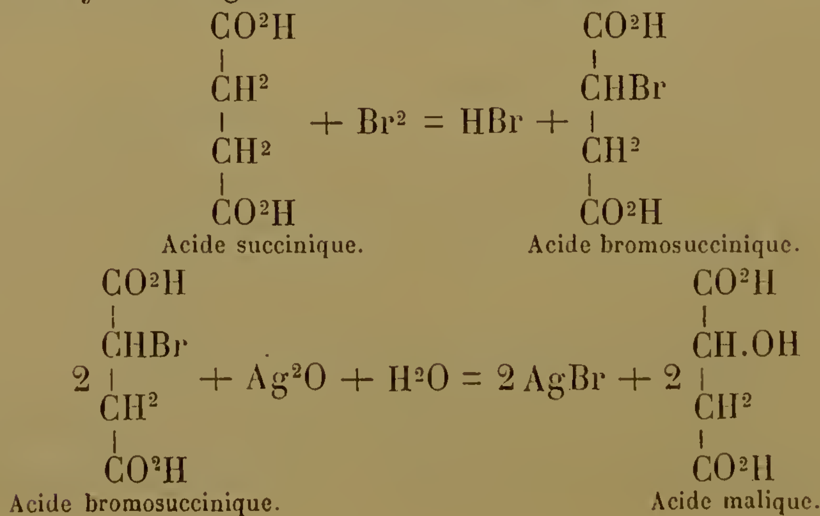
L'acide libre est un liquide sirupeux non distillable ; lorsque l'on le maintient longtemps à 100°, il perd de l'eau et se convertit en un anhydride. Son sel de sodium cristallise en prismes ; les autres sels sont incristallisables. L'oxydation au moyen de l'acide nitrique le convertit en acide malique



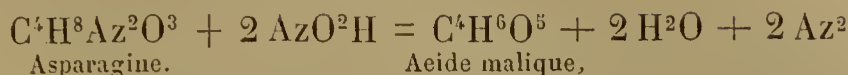
ACIDE MALIQUE $C^4H^6O^5$

549. — Cet acide se rencontre soit libre, soit à l'état de sels dans un grand nombre de végétaux, tels que les fruits verts, les groseilles à maquereau, les sorbes, les tiges de rhubarbe, etc. Il est ordinairement accompagné des acides citrique et tartrique.

On peut l'obtenir artificiellement, soit en partant de l'acide dioxybutyrique, soit au moyen de l'acide succinique (Kékulé). Celui-ci est d'abord converti en acide monobromosuccinique, en le chauffant avec du brome en tubes scellés, et ce dernier acide, traité par l'oxyde d'argent humide, se transforme en acide malique



Enfin l'acide malique peut être obtenu par l'action de l'acide nitreux sur l'asparagine (Piria)



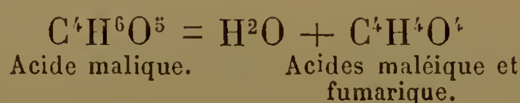
$$C^4H^8Az^2O^3 + 2\,AzO^2H = C^4H^6O^5 + 2\,H^2O + 2\,Az^2$$

Asparagine. Acide malique.

L'acide malique retiré des végétaux possède le pouvoir rotatoire; celui de synthèse est au contraire inactif; c'est probablement un mélange des deux isomères droit et gauche qui se compensent exactement.

On le retire généralement des baies de sorbier qu'il faut traiter avant leur maturité. On les écrase et on porte le suc à l'ébullition pour coaguler les matières albuminoïdes, on filtre et on fait bouillir plusieurs heures avec un lait de chaux. Il se dépose du malate de calcium que l'on introduit dans un mélange bouillant de 1 partie d'acide azotique et 10 parties d'eau; on filtre et par refroidissement il se dépose du malate acide de calcium que l'on purifie par cristallisations. Finalement, on dissout les cristaux dans l'eau, on précipite la liqueur par l'acétate de plomb, et on décompose le malate de plomb par l'hydrogène sulfuré.

L'acide malique se dépose de sa solution concentrée en aiguilles mamelonnées, déliquescentes. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool et présente le pouvoir rotatoire vers la gauche. Il fond à 100° et se décompose vers 180° en un mélange d'acides maléique et fumarique isomères



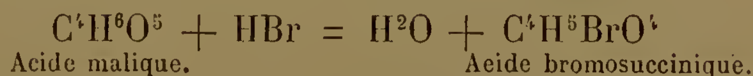
$$C^4H^6O^5 = H^2O + C^4H^4O^4$$

Acide malique. Acides maléique et fumarique.

L'acide iodhydrique concentré le transforme en acide succinique (Schmith).

La fermentation le convertit de même en acide succinique.

Avec l'acide bromhydrique il fournit l'acide *monobromosuccinique* que l'on peut envisager comme son éther



$$C^4H^6O^5 + HBr = H^2O + C^4H^5BrO^4$$

Acide malique. Acide bromosuccinique.

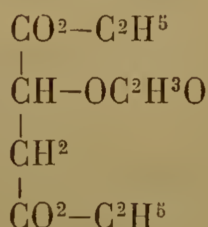
celui-ci cristallise en octaèdres fusibles à 159°, en se décomposant peu à peu en acides fumarique et bromhydrique.

L'acide malique est un acide bibasique; il forme des sels acides et des sels neutres, presque tous solubles dans l'eau. La solution d'acide malique présente les caractères suivants : L'eau de chaux ne précipite ni l'acide malique ni les malates; il en est de même

du chlorure de calcium; toutefois l'addition d'alcool précipite du malate de calcium. L'acétate de plomb donne avec les malates un précipité blanc, fusible sous l'eau bouillante, plus soluble à chaud qu'à froid, soluble dans les sels ammoniacaux. L'acide malique ne noircit pas par l'acide sulfurique concentré.

Le *malate acide d'ammonium* $C^4H^5(AzH^4)O^5$ cristallise en prismes rhomboïdaux droits hémièdres. Le *malate acide de calcium* $(C^4H^5O^5)^2Ca,8H^2O$ forme des prismes brillants peu solubles dans l'eau froide. Le sel neutre est facilement soluble.

Le *malate d'éthyle* $C^4H^4(C^2H^5)^2O^5$ s'obtient en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution d'acide malique dans l'alcool absolu. La solution, neutralisée par le carbonate de sodium, cède à l'éther l'éther malique sous forme d'un liquide épais, soluble dans l'eau, non volatil sans décomposition. Cet éther renferme encore un groupe alcoolique; aussi le chlorure d'acétyle le transforme-t-il en *éther acétylmalique*



liquide incolore, bouillant à 258°.



550. — L'acide aspartique peut-être envisagé comme de l'acide amido succinique. Comme l'acide malique, il peut exister sous deux modifications : l'acide aspartique actif et l'acide inactif. Le premier s'obtient le plus facilement en faisant bouillir une solution d'asparagine avec de l'oxyde de plomb tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. Le sel de plomb qui se forme est mis en suspension dans l'eau, décomposé par l'hydrogène sulfuré, et la liqueur filtrée abandonne l'acide aspartique par évaporation.

L'acide aspartique inactif s'obtient en chauffant à 200° du bifumarate ou du bimaléate d'ammoniaque et faisant bouillir la fumarimide produite avec de l'acide chlorhydrique étendu. Il se produit du chlorhydrate d'acide aspartique; on le divise en deux.

on sature une moitié d'ammoniaque et on ajoute l'autre; il se fait une cristallisation abondante d'acide aspartique. (Dessaignes).

Enfin cet acide se rencontre dans les mélasses ainsi que dans les produits d'hydratation des matières albuminoïdes (Schützenberger).

Il cristallise en prismes clinorhombiques peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude. Il se dissout facilement dans les acides avec lesquels il forme des sels bien définis. Le chlorhydrate d'acide aspartique $C^4H^7AzO^4,HCl$ cristallise en prismes orthorhombiques très solubles.

L'acide aspartique est bibasique, aussi forme-t-il deux séries de sels avec les bases. Ces sels sont généralement bien cristallisés.

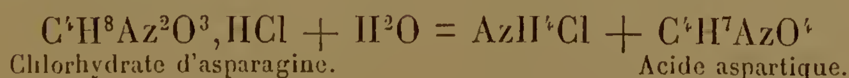
ASPARAGINE $C^4H^8Az^2O^3$

551. — L'asparagine a été découverte en 1805, par Robiquet, dans le suc des asperges. Elle existe dans la plupart des végétaux qui croissent à l'abri de la lumière.

Pour la préparer, on fait germer dans une cave ou dans une pièce obscure de la vesce ou des pois. Au bout de 20 jours environ, on arrache la plante et on la soumet à la presse. Le suc de la plante est porté à l'ébullition pour coaguler l'albumine, puis évaporé. Il se dépose des cristaux d'asparagine que l'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau.

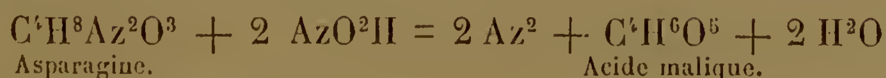
L'asparagine cristallise en prismes orthorhombiques hémièdres, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool et l'éther, facilement solubles dans l'eau chaude. La solution est légèrement acide et dévie vers la gauche le plan de polarisation. Les eaux mères de l'asparagine contiendraient un isomère dextrogyre.

L'asparagine peut s'unir avec les acides et former avec eux des sels qu'une longue ébullition avec l'eau décompose en donnant de l'acide aspartique



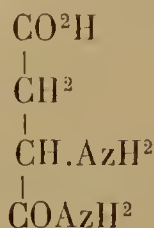
$$\underset{\text{Chlorhydrate d'asparagine.}}{C^4H^8Az^2O^3,HCl} + H^2O = AzH^4Cl + \underset{\text{Acide aspartique.}}{C^4H^7AzO^4}$$

Elle se combine également avec les oxydes métalliques vis-à-vis desquels elle joue le rôle d'un acide monobasique. L'acide azoteux la transforme en acide malique (Piria)



$$\underset{\text{Asparagine.}}{C^4H^8Az^2O^3} + 2\ AzO^2H = 2\ Az^2 + \underset{\text{Acide malique.}}{C^4H^6O^5} + 2\ H^2O$$

Ces deux réactions caractérisent l'asparagine comme l'amide aspartique, et par conséquent lui assignent la formule



ÉRYTHRITE.

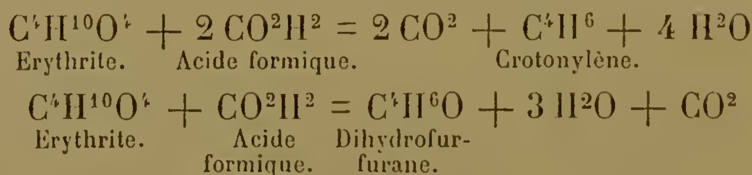
552. — L'érythrite est un alcool tétratomique qui a été découvert en 1849, par Stenhouse. Elle existe à l'état d'éther diorsellique (érythrine) dans divers lichens et algues.

On la retire généralement du *Roccela montagnei* par le procédé suivant :

On fait macérer les lichens pendant une heure avec de l'eau, on les saupoudre de chaux, et, après un quart d'heure, on filtre, on exprime le lichen que l'on traite une seconde fois par un lait de chaux. Les liqueurs calcaires sont réunies, puis additionnées d'acide chlorhydrique. L'érythrine se sépare sous forme d'une gelée que l'on lave et que l'on sèche, puis que l'on décompose en autoclave à 150° par un lait de chaux.

Le liquide est précipité par l'acide carbonique pour séparer l'excès de chaux. Il laisse déposer par refroidissement une abondante cristallisation d'orcine, tandis que l'érythrite se concentre dans les eaux-mères. On épuise celles-ci par l'éther pour enlever un peu d'orcine qui reste, et on évapore le liquide qui laisse déposer l'érythrite (de Luynes).

L'érythrite cristallise en prismes quadratiques très solubles dans l'eau et dans l'alcool absolu. Elle a une saveur un peu sucrée. Elle fond à 112° et distille à 300° en se décomposant partiellement. L'acide iodhydrique concentré la transforme en iodure butylique secondaire. Chauffée avec l'acide formique, elle fournit du crotonylène et du dihydrofurfurane (Henninger)



$$\underset{\text{Erythrite.}}{C^4H^{10}O^4} + \underset{\text{Acide formique.}}{2\,CO^2H^2} = 2\,CO^2 + \underset{\text{Crotonylène.}}{C^4H^6} + 4\,H^2O$$

$$\underset{\text{Erythrite.}}{C^4H^{10}O^4} + \underset{\text{Acide formique.}}{CO^2H^2} = \underset{\text{Dihydrofurfurane.}}{C^4H^6O} + 3\,H^2O + CO^2$$

L'oxygène en présence de noir de platine la convertit en acide érythroglucique, puis en acide tartrique.

ÉTHERS DE L'ÉRYTHRITE.

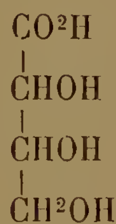
553. — En sa qualité d'alcool tétratomique, l'érythrite peut former 4 séries d'éthers différant par le nombre d'oxhydriles substitués; ceux qui ont le plus de tendance à se former par l'action directe des acides sont les éthers diacides. On connaît cependant le *monostéarate* $C^4H^9O^3$ $(C^{18}H^{35}O^2)$ qui est une masse gommeuse, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'éther.

L'*éther dichlorhydrique* $C^4H^6Cl^2O^2$ prend naissance quand on chauffe pendant longtemps à 125° de l'érythrite avec de l'acide chlorhydrique concentré. Il cristallise en tétraèdres incolores fusibles à 145°, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther (de Luynes). L'*éther dibromhydrique* s'obtient de même, il cristallise en lamelles nacrées fusibles à 130°, insolubles dans l'eau.

L'*éther tétrachlorhydrique* $C^4H^6Cl^4$ peut se préparer par l'action du perchlorure de phosphore sur l'érythrite (Henninger) ; mais on l'obtient plus simplement en traitant le crotonylène par le chlore. Aussi porte-t-il encore le nom de *tétrachlorure de crotonylène*. Il cristallise en lamelles insolubles dans l'eau, fondant à 73°.

On obtient l'*éther tétranitrique* $C^4H^6(AzO^3)^4$ en chauffant l'érythrite avec un mélange d'acides nitrique et sulfurique. On précipite la nitroérythrite par l'eau. Elle cristallise en lames fusibles à 61°. Elle détonne par le choc. L'*éther tétrasulfurique* $C^4H^6(SO^4H)^4$ s'obtient en traitant à 0° l'érythrite par la chlorhydrine sulfurique. Il cristalllise en petits prismes que l'eau décompose peu à peu en érythrite et acide sulfurique.

ACIDE ÉRYTHROGLUCIQUE



554. — Cet acide prend naissance quand on oxide une solution étendue d'érythrite par l'oxygène de l'air en présence de noir de platine (de Luynes). Le même acide se produit mélangé d'acides oxalique et tartrique quand on traite l'érythrite par l'acide nitrique fumant. La liqueur, étendue d'eau, est saturée par le carbonate de calcium, puis filtrée et précipitée par le sous-acétate de plomb, et le sel de plomb décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide érythroglucique. Il cristallise en longues aiguilles déliques-

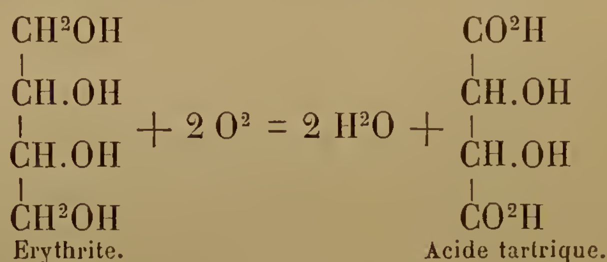
centes, très solubles dans l'alcool et l'éther : tous ses sels sont incristallisables. Le sel d'argent noircit rapidement à la lumière.

ACIDE TARTRIQUE $C^4H^6O^6$

555. — L'acide tartrique a été retiré par Scheele du tartre qui se dépose dans les tonneaux de vin. Il préexiste à l'état de tartrate acide de potassium dans le raisin, et il y provient sans doute de l'oxydation du sucre ; cette oxidation fournit en effet de notables quantités d'acide tartrique (Liebig, Dessaignes).

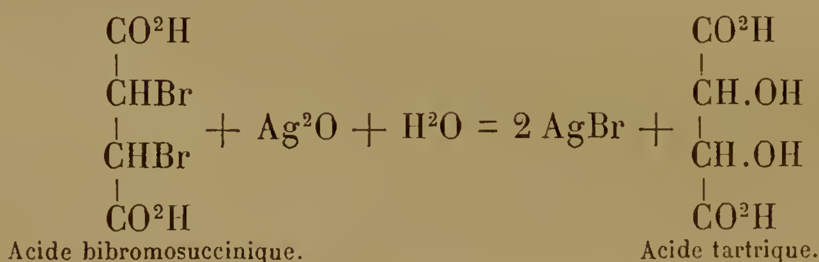
On peut obtenir synthétiquement l'acide tartrique par bien des procédés différents :

1° Oxydation de l'érythrite par l'acide nitrique



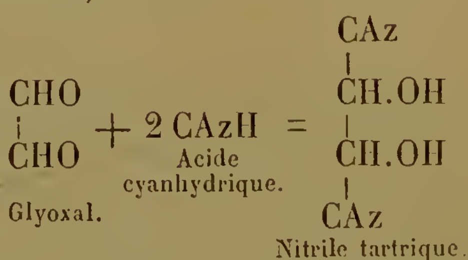
Erythrite. Acide tartrique.

2° Transformation de l'acide succinique en acide dibromosuccinique et action de l'oxyde d'argent sur ce dernier (Kékulé)



Acide bibromosuccinique. Acide tartrique.

3° Le glyoxal s'unit avec l'acide cyanhydrique en donnant le nitrile tartrique que l'on peut saponifier par la potasse ou les acides étendus (Strecker)

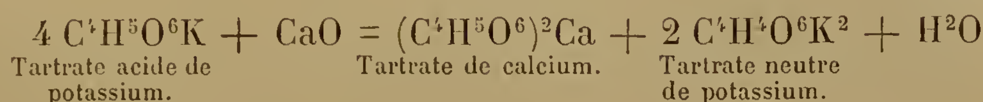


Glyoxal. Nitrile tartrique.

Ces trois modes de formation nous indiquent la constitution de l'acide tartrique.

Pour retirer industriellement l'acide tartrique du tartre, on commence par convertir celui-ci en tartrate de calcium insoluble

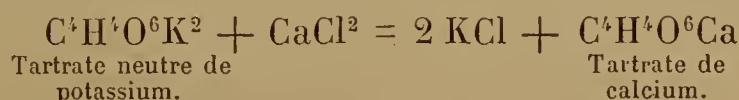
dans l'eau, qui, décomposé par l'acide sulfurique, donnera du sulfate de calcium insoluble et de l'acide tartrique. Pour cela, on fait bouillir dans de grands bassins le tartre brut pulvérisé avec de l'eau, et on sature peu à peu par le carbonate de calcium.



$$4\,C^4H^5O^6K + CaO = (C^4H^5O^6)^2Ca + 2\,C^4H^4O^6K^2 + H^2O$$

Tartrate acide de potassium. — Tartrate de calcium. — Tartrate neutre de potassium.

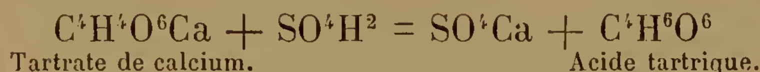
La liqueur renfermant encore la moitié de l'acide tartrique à l'état soluble, on y ajoute du chlorure de calcium qui le précipite



$$C^4H^4O^6K^2 + CaCl^2 = 2\,KCl + C^4H^4O^6Ca$$

Tartrate neutre de potassium. — Tartrate de calcium.

Le tartrate de calcium est lavé, puis décomposé à chaud par l'acide sulfurique étendu



$$C^4H^4O^6Ca + SO^4H^2 = SO^4Ca + C^4H^6O^6$$

Tartrate de calcium. — Acide tartrique.

Et le liquide décanté est évaporé dans le vide.

Le tartrate de calcium obtenu comme nous venons de l'indiquer contient toute la matière colorante du tartre brut ; il est préférable de le dissoudre dans l'acide chlorhydrique étendu, de filtrer pour séparer la matière colorante, puis de précipiter la liqueur claire par la chaux. Le tartrate de calcium est traité comme plus haut.

On peut encore retirer l'acide tartrique des lies de vin. Celles-ci sont d'abord distillées pour extraire l'alcool, puis additionnées d'eau et d'un peu d'acide chlorhydrique. La liqueur filtrée est neutralisée par un lait de chaux qui précipite du tartrate de calcium, seulement celui-ci est plus impur que celui que l'on retire du tartre.

556. — L'acide tartrique peut exister sous plusieurs modifications ayant la même formule chimique et offrant surtout des différences dans leurs formes cristallines, leurs pouvoirs rotatoires et la solubilité de leurs sels. Ce sont : l'acide tartrique ordinaire dextrogyre, ou *acide tartrique droit ;* un acide inactif sur la lumière polarisée, l'acide *racémique ou paratartrique* que l'on peut dédoubler en acide tartrique droit et un nouvel acide, l'*acide tartrique gauche*, et enfin un acide inactif sur la lumière polarisée, non dédoublable, et auquel nous réserverons le nom d'*acide tartrique inactif.*

Ces acides sont susceptibles de se transformer les uns dans les autres. M. Pasteur avait observé dès 1853 que, lorsqu'on chauffe à 170° de l'acide tartrique avec de la cinchonine, il se produit une certaine quantité d'acide racémique.

Dessaignes montra que par ébullition prolongée avec l'eau, ou mieux avec un peu d'acide chlorhydrique dilué, l'acide tartrique se transforme en un mélange d'acides racémique et tartrique inactif; enfin l'acide racémique se dédouble par cristallisation de certains de ses sels en tartrates droit et gauche. On peut donc passer simplement d'une modification de l'acide tartrique à une autre.

Pour rendre compte de ces isoméries, Lebel et Vant'hoff ont fait remarquer que l'acide tartrique renferme 2 atomes de carbone asymétrique

$$\begin{array}{c} CO^2H \\ | \\ H-\mathbf{C}-OH \\ | \\ H-\mathbf{C}-OH \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

et que par conséquent les deux moitiés de la molécule pourront présenter une symétrie semblable ou une symétrie inverse. Dans le premier cas, nous aurons les acides *droit* et *gauche*, dans le second, l'acide *inactif*. Quant à l'acide racémique, nous verrons plus loin que sa formule doit être doublée, il représente une combinaison à molécules égales d'acide droit et d'acide gauche.

ACIDE TARTRIQUE DROIT

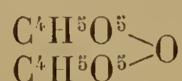
557. — C'est celui dont nous avons indiqué plus haut la préparation au moyen des tartres bruts. Il cristallise en gros prismes rhomboïdaux obliques présentant souvent des facettes hémiédriques, anhydres, inaltérables à l'air. Il est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool. Son pouvoir rotatoire est $\alpha = +$.

Il fond entre 179 et 180°, puis se boursoufle en laissant un charbon volumineux tandis qu'il distille de l'acide pyruvique (Berzélius) et de l'acide pyrotartrique (Rose)

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} = \underset{\text{Acide pyruvique.}}{C^3H^4O^3} + CO^2 + H^2O$$

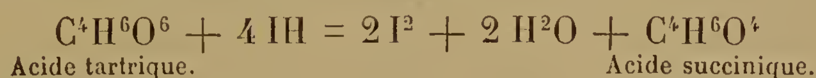
$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{2\,C^4H^6O^6} = 2\,H^2O + 3\,CO^2 + \underset{\text{Acide pyrotartrique.}}{C^5H^8O^4}$$

Quand on maintient longtemps de l'acide tartrique vers 170°, il donne l'acide métatartrique (probablement son premier anhydride $C^4H^4O^5$) et de l'acide ditartrique (Frémy)

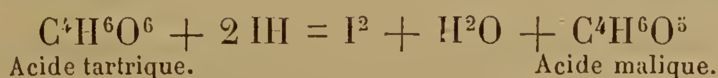


$$\begin{matrix} C^4H^5O^5 \\ C^4H^5O^5 \end{matrix} > O$$

L'acide iodhydrique concentré le transforme en acide succinique et acide malique (Schmitt, Dessaignes)



$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} + 4\,IH = 2\,I^2 + 2\,H^2O + \underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4}$$



$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} + 2\,IH = I^2 + H^2O + \underset{\text{Acide malique.}}{C^4H^6O^5}$$

L'acide nitrique concentré le convertit en acide nitrotartrique et en acide oxalique.

La solution d'acide tartrique présente les caractères suivants : elle précipite en blanc l'eau de baryte et l'eau de chaux en excès ; elle ne précipite les chlorure de baryum et de calcium qu'après neutralisation. Elle donne avec les sels de potassium un précipité de tartrate acide de potassium. Il faut, pour obtenir cette réaction, employer un grand excès d'acide tartrique et agiter le liquide avec une baguette de verre.

L'acide tartrique est bibasique et peut former deux séries de sels ; il peut former de même des éthers ; mais en outre, ses groupes alcooliques peuvent être éthérifiés ; aussi peut-il donner naissance à un très grand nombre d'éthers.

TARTRATES

558. — Le *tartrate acide de potassium* $C^4H^5O^6$ forme la majeure partie du tartre brut des tonneaux. Pour le purifier, on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau bouillante ; il porte alors le nom de crème de tartre.

Ce sel se présente en prismes orthorhombiques durs, croquant sous la dent et ayant une saveur acide. Il est très peu soluble dans l'eau (240 fois son poids), insoluble dans l'alcool. Il se combine avec la plupart des oxydes métalliques en donnant des tartrates doubles. Ce sel est fréquemment employé en teinture comme mordant ; autrefois il servait à la préparation du carbonate de potassium ; enfin il est utilisé en médecine comme purgatif.

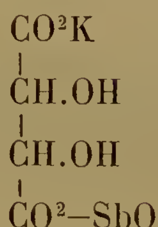
Le *tartrate double de potassium et de sodium* $C^4H^4KNaO^6,4H^2O$

a été découvert en 1672, par Seignette et est encore connu aujourd'hui sous le nom de *sel de Seignette*. On le prépare en faisant bouillir douze parties d'eau, quatre parties de crème de tartre pulvérisée et trois parties de carbonate de sodium. La liqueur filtrée laisse déposer de beaux cristaux orthorhombiques du tartrate double. Il est employé en médecine comme purgatif. On obtient le *tartrate de sodium et d'ammonium* $C^4H^4Na(AzH^4)O^6,4H^2O$, en divisant en deux parties une solution d'acide tartrique, saturant une moitié par la soude, l'autre par l'ammoniaque, et mélangeant les deux solutions. Ce sel se dépose en prismes isomorphes avec le sel de Seignette, présentant des facettes hémiédriques.

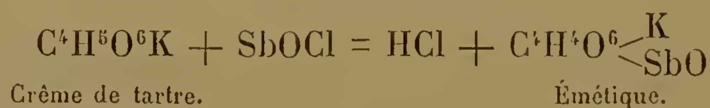
Le *tartrate de chaux* est très peu soluble dans l'eau froide; il se dissout bien dans les acides dilués, dans la potasse, dans les sels ammoniacaux.

ÉMÉTIQUES

559. — On désigne sous le nom *d'émétiques* des tartrates doubles où un atome d'hydrogène est substitué par un métal, l'autre étant remplacé par un groupe oxygéné monatomique. Le type de ces composés est l'émétique ordinaire



Tartrate d'antimonyle et de potassium. La découverte de ce composé est attribuée sans preuves suffisantes à Basile Valentin. On le prépare en faisant bouillir pendant une heure ou deux 100 parties d'eau, douze parties de crème de tartre et dix parties d'oxychlorure d'antimoine (poudre d'Algaroth)



On filtre et l'émétique se dépose par refroidissement; on le purifie par une nouvelle cristallisation. Il se présente en octaèdres rhombiques transparents, renfermant une molécule d'eau de cristallisation. Ils la perdent peu à peu à l'air en devenant opaques. Ils se déshydratent entièrement à 100°.

Lorsqu'on le chauffe dans un creuset bien sec et luté, il se con-

vertit en un alliage de potassium et d'antimoine qui détone lorsque l'on y verse de l'eau, ou même au contact de l'air humide, et qui est connu sous le nom de charbon *charbon fulminant de Serullas.*

L'émétique se dissout dans quinze parties d'eau froide et deux parties d'eau bouillante :

La solution d'émétique présente les caractères suivants :

Elle est légèrement acide et possède une saveur nauséabonde.

Elle précipite de l'émétique inaltéré quand on ajoute de l'alcool.

Les acides chlorhydrique, sulfurique, azotique, déterminent des précipités blancs de sous sel d'antimoine, solubles dans un excès d'acide. L'ammoniaque et la potasse déterminent la formation d'un précipité floconneux d'oxyde d'antimoine, soluble dans un excès de potasse.

L'hydrogène sulfuré précipite en orangé la solution d'émétique légèrement acidifiée ; la même solution forme un dépôt noir sur une lame d'étain.

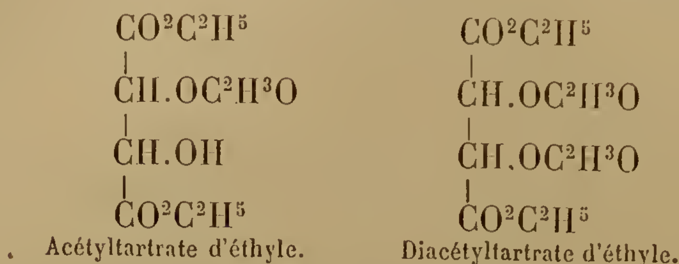
L'émétique est employé en médecine comme vomitif et antiphlogistique ; à dose élevée ($0^g, 50$) c'est un poison violent. Son contre-poison est le tanin de chêne ou une infusion de noix de galles. On l'emploie également en teinture, comme mordant ; on peut le remplacer pour ce dernier usage par l'oxalate d'antimoine.

Le *tartrate boricopotassique* $C^4H^4O^6 \left\langle \begin{matrix} K \\ BoO \end{matrix} \right.$ est un émétique ou l'antimonyle SbO est remplacé par le boryle BoO. On l'obtient en faisant bouillir de l'acide borique avec de l'eau et de la crème de tartre. Il se présente sous forme de lamelles vitreuses très solubles dans l'eau. Il est employé en médecine sous le nom de crême de tartre soluble. On emploie également le *tartrate ferricopotassique* $(C^4H^4O^6K)\,^2Fe^2O^2$ que l'on obtient en dissolvant l'oxyde ferrique dans la crème de tartre. Il est en lamelles brunes transparentes très solubles dans l'eau.

ÉTHERS TARTRIQUES

560. — L'éther tartrique $C^4H^4O^4\,(OC^2H^5)^2$ s'obtient en saturant d'acide chlorhydrique gazeux une solution alcoolique d'acide tartrique, et chauffant le mélange à 120°. C'est un liquide sirupeux, non volatil sans décomposition, soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool. Il se forme également de l'*acide éthyltartrique* $C^4H^4O^4 \left\langle \begin{matrix} OH \\ OC^2H^5 \end{matrix} \right.$, qui cristallise en gros cristaux déliquescents.

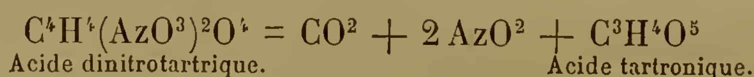
Le chlorure d'acétyle réagit sur le tartrate d'éthyle en donnant un mélange d'*acétyl* et de *diacétyltartrates d'éthyle*



Acétyltartrate d'éthyle. Diacétyltartrate d'éthyle.

Le premier est un liquide non volatil sans décomposition; le second se dépose de l'eau bouillante en gros cristaux transparents fusibles à 67°, bouillant à 290°.

L'*acide nitrotartrique* $C^2H^2(AzO^3)^2\begin{cases}CO^2C^2H^5\\CO^2C^2H^5\end{cases}$ se prépare en dissolvant de l'acide tartrique finement pulvérisé dans 4 parties d'acide nitrique fumant; l'addition d'acide sulfurique sépare une substance visqueuse que l'on essore à la trompe et qui constitue l'acide nitro-tartrique. On le purifie en le dissolvant dans de l'eau à 30° et refroidissant à 0° (Dessaignes). Il cristallise en longues aiguilles soyeuses, très instables, facilement solubles dans l'eau. Sa solution aqueuse se décompose dès la température ordinaire en donnant l'acide tartronique



$$C^4H^4(AzO^3)^2O^4 = CO^2 + 2\,AzO^2 + C^3H^4O^5$$

Acide dinitrotartrique. Acide tartronique.

ACIDE TARTRIQUE GAUCHE

561. — Cet acide a été découvert par M. Pasteur qui l'a obtenu par le dédoublement des racémates (Pasteur, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XXIV, p. 442). Lorsque l'on fait cristalliser à la température ordinaire le racémate double de soude et d'ammonium, on peut constater que les cristaux sont hémièdres et on remarque que ces cristaux sont de deux sortes : dans les uns la facette hémiédrique est tournée à droite; dans les autres, elle regarde à gauche. Si l'on sépare les cristaux de chaque sorte et que l'on isole l'acide qui leur correspond, on trouve que le premier a le pouvoir rotatoire à droite, c'est l'acide tartrique droit; les seconds renferment un nouvel acide, lévogyre, c'est l'*acide tartrique gauche*. Ainsi l'acide racémique s'est dédoublé par simple cristallisation de son sel, en un mélange de ses deux composants.

Ce triage est long et pénible; mais on peut procéder autrement.

Si dans une dissolution saturée d'un mélange des deux tartrates, on introduit un cristal de tartrate droit, il va déterminer la cristallisation d'une certaine quantité de sel droit, et la liqueur décantée, laissera déposer du sel gauche seul, quand on la concentrera (Gernez). Ce procédé permet d'obtenir plus simplement l'acide gauche. De même si l'on sème du *Penicillium glaucum* sur la solution du tartrate double, il détruit d'abord le tartrate droit et la liqueur s'enrichit en tartrate gauche (Pasteur).

L'acide tartrique gauche est identique par ses propriétés physiques et chimiques avec l'acide tartrique droit, sauf sur les deux points suivants : forme cristalline, sens du pouvoir rotatoire; il est à remarquer que le tartrate (droit) de calcium en solution chlorhydrique est lévogyre, et que de même, le tartrate (gauche) est dextrogyre. Enfin cette identité dans les dérivés cesse si l'on fait combiner ces tartrates avec des substances actives elles-mêmes sur la lumière polarisée, comme le montre le tableau suivant.

	ACIDE DROIT.	ACIDE GAUCHE.
Asparagine	combinaison cristallisée	liquide sirupeux.
Bimalate d'ammonium	combinaison facile.	pas de combinaison.
Cinchonine..	$C^4H^6O^6.C^{19}H^{22}Az^2O.4H^2O$ très soluble dans l'alcool	$C^4H^6O^6C^{19}H^{22}Az^2O.H^2O$ très peu soluble dans l'alcool.
Strychnine.	s'altère à 200°	inaltérable à 200°

ACIDE RACÉMIQUE.

562. — L'acide racémique a été découvert en 1822, par Kestner, dans les eaux qui ont laissé déposer le tartrate de calcium insoluble. On peut l'obtenir par union directe des acides droit et gauche en solution. La quantité de chaleur dégagée par cette union serait de 4 cal., 43, les acides étant supposés à l'état solide (Berthelot et Jungfleisch).

Nous avons déjà indiqué que l'acide tartrique droit donne de l'acide racémique quand on le chauffe à une température élevée. Voici comment il convient d'opérer quand on veut en préparer une quantité notable.

L'acide tartrique droit est introduit dans un autoclave avec $\frac{1}{6}$ de son poids d'eau et chauffé trente heures à 180°, en ayant soin de laisser, à trois ou quatre reprises, dégager les gaz qui prennent

toujours naissance par décomposition d'une petite partie de l'acide tartrique. Le produit de la réaction, toujours fortement coloré, est dissous dans un peu d'eau, filtré et concentré. Il se dépose une abondante cristallisation d'acide racémique. Les eaux-mères renferment un excès d'acide tartrique droit et de l'acide tartrique inactif (Jungfleisch).

L'acide racémique renferme deux molécules d'eau de cristallisation; il est beaucoup moins soluble dans l'eau que l'acide tartrique. Lorsque l'on étend sa solution, il paraît se dédoubler en mélange d'acides droit et gauche. Cette solution est sans action sur la lumière polarisée.

Les racémates ne sont pas hémièdres. Certains d'entre eux, tels que le racémate double de sodium et d'ammonium semblent ne pas pouvoir exister à la température ordinaire, et se dédoublent immédiatement en tartrates droit et gauche. C'est cette propriété que l'on utilise dans la préparation de l'acide gauche.

Le racémate de calcium est insoluble dans les liqueurs faiblement acides, ce qui permet de différencier simplement l'acide racémique de l'acide tartrique. Il précipite en effet les solutions de chlorure et de nitrate de calcium, ce que ne fait pas l'acide tartrique.

ACIDE TARTRIQUE INACTIF.

563. — L'acide tartrique inactif, découvert par M. Pasteur, peut facilement être préparé en grandes quantités par le procédé suivant du à M. Jungfleisch. On chauffe l'acide tartrique ordinaire additionné d'une petite quantité d'eau à 165°, pendant deux jours. Il se produit de l'acide racémique et de l'acide tartrique inactif. On concentre la liqueur pour faire cristalliser une partie de l'acide racémique, on sature exactement par la potasse la moitié des eaux-mères, puis on ajoute l'autre. Il se dépose des cristaux de biracémate et de bitartrate droit de potassium, tandis que le bitartrate inactif, plus soluble, reste dans les eaux-mères et cristallise par refroidissement de la liqueur concentrée.

L'acide tartrique inactif se présente en gros cristaux semblables à ceux de l'acide droit; on peut l'en distinguer par la grande solubilité de ses sels de potassium et d'ammonium. Il se distingue de l'acide racémique en ce qu'il ne précipite pas le sulfate de calcium.

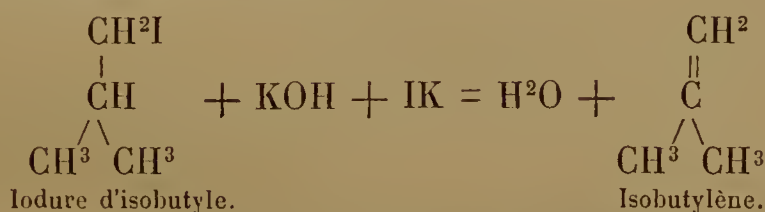
COMPOSÉS ISOBUTYLIQUES



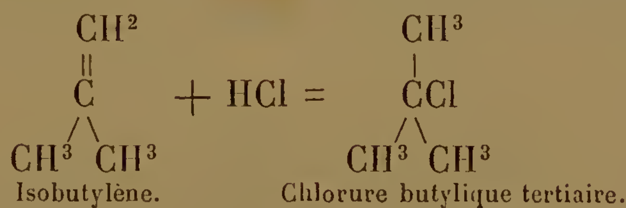
564. — Ce composé qui est le point de départ de tous les composés isobutyliques est isomérique avec le méthylpropyle. Il donnera donc naissance à toute une série de composés isomères avec ceux que nous venons de décrire. Cet hydrocarbure s'obtient en traitant le chlorure ou l'iodure butylique tertiaire par le zinc et l'eau. C'est un gaz incolore, bouillant à — 17°.



565. — L'*isobutylène* ne peut présenter d'isomère contenant le même noyau. On l'obtient facilement en traitant l'iodure d'isobutyle par la potasse alcoolique



Il se forme, mélangé de pseudobutylène, quand on chauffe l'alcool isobutylique avec du chlorure de zinc. C'est un gaz incolore, condensable par le froid et la pression en un liquide incolore bouillant à — 6°, à la pression ordinaire; il s'unit au brome en donnant le dibromure $C^4H^8Br^2$, mais il se combine également avec les hydracides en donnant les éthers de l'alcool butylique tertiaire



Il est également absorbé par l'acide sulfurique, et cette solution fournit l'alcool tertiaire quand on la distille avec de l'eau.



566. — Ce corps important a été découvert en 1852, par Würtz,

dans les produits supérieurs des alcools de betteraves. On peut l'en retirer par distillation fractionnée; il se rencontre également en quantité notable dans l'huile de pommes de terres provenant de la fermentation de ces tubercules.

L'alcool isobutylique est un liquide incolore, bouillant à 108°,4. Sa densité à 18° est 0,8003. Il se dissout dans dix parties d'eau à 0°; sa solubilité est plus faible à une température plus élevée; aussi la solution se trouble-t-elle lorsque l'on la chauffe. Les acides le transforment en éthers isobutyliques, mais il se produit toujours une certaine quantité d'éther butylique tertiaire qui prend naissance par transposition moléculaire



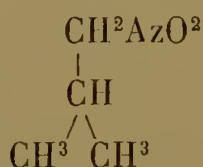
La proportion d'éther ainsi transformé est très variable : avec l'alcool et le gaz chlorhydrique sec, elle est de 3 p. 100; elle atteint 36 p. 100, si l'on chauffe l'alcool avec sept parties d'acide chlorhydrique saturé à froid (Freund).

Par oxydation, l'alcool isobutylique fournit l'aldéhyde et l'acide isobutyrique.

ÉTHERS ISOBUTYLIQUES.

567. — Ces éthers se produisent comme ceux de l'alcool butylique normal. Le *chlorure* isobutylique bout à 70°; sa densité à 0° est 0,8953. Le *bromure* bout à 89°; l'*iodure* à 121°. L'*azotate*, préparé par double décomposition entre l'iodure d'isobutyle et l'azotate d'argent, bout à 130°.

L'iodure d'isobutyle réagit sur le nitrite d'argent en donnant le *nitroisobutane*



C'est un liquide huileux, d'une odeur de menthe, bouillant à 137 à 140°, soluble dans les alcalis, mais ne donnant pas de dérivé métallique quand on le traite par la soude alcoolique. Les réducteurs le convertissent en *isobutylamine* $(CH^3)^2 = CH - CH^2AzH^2$. On peut encore obtenir celle-ci en traitant le cyanate de butyle

par la potasse, ou l'iodure de butyle par l'ammoniaque. C'est un liquide incolore, bouillant de 62 à 65°, formant des sels bien définis.

La *diisobutylamine* et la *triisobutylamine*, qui se forment également par ce dernier procédé, bouillent, l'une à 120-122°, l'autre à 177-180°.

On ne peut obtenir d'iodure de tétraisobutylammonium. Quand on chauffe ensemble la triisobutylamine et l'iodure de butyle celui-ci est dédoublé en acide iodhydrique et isobutylène.



ALDÉHYDE ISOBUTYRIQUE $\begin{matrix} CHO \\ | \\ CH(CH^3)^2 \end{matrix}$

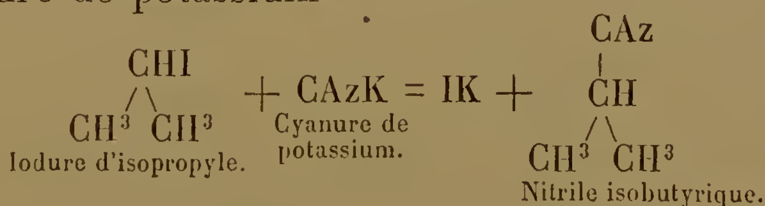
568. — L'*aldéhyde isobutyrique* s'obtient en faisant tomber goutte à goutte sur du bichromate de potassium un mélange d'acide sulfurique et d'alcool isobutylique. Il distille un liquide dont on sépare la partie insoluble, on la sèche et on la rectifie. L'aldéhyde isobutyrique est un liquide d'odeur suffocante, bouillant à 62°. Sa densité à 0° est 0,8226. Elle est peu soluble dans l'eau. Abandonnée pendant quelque temps au contact de petites quantités d'acides chlorhydrique ou sulfurique, elle se transforme en un polymère solide, fondant à 59°, bouillant à 194°.

L'aldéhyde isobutyrique est très oxydable ; elle se convertit rapidement au contact de l'air en acide isobutyrique.



ACIDE ISOBUTYRIQUE $\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CH(CH^3)^2 \end{matrix}$

569. — Cet acide existe dans le fruit du caroubier. On peut le préparer par oxydation directe de l'alcool isobutylique (Erlenmeyer) ou en saponifiant son nitrile par la potasse (Markownikoff). Celui-ci prend naissance quand on chauffe l'iodure d'isopropyle avec le cyanure de potassium



$$\underset{\text{Iodure d'isopropyle.}}{\begin{matrix} CHI \\ / \backslash \\ CH^3 \quad CH^3 \end{matrix}} + \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{CAzK} = IK + \underset{\text{Nitrile isobutyrique.}}{\begin{matrix} CAz \\ | \\ CH \\ / \backslash \\ CH^3 \quad CH^3 \end{matrix}}$$

L'acide isobutyrique est un liquide huileux, ayant l'odeur de l'acide butyrique, bouillant à 155°,5. Sa densité à 0° est 0,9697.

Son sel de calcium $(C^4H^7O^2)^2Ca, 5H^2O$ est plus soluble à chaud qu'à froid, ce qui permet de le distinguer du butyrate. Le sel d'argent $C^4H^7O^2Ag$, cristallise en lamelles quadratiques. L'*éther*

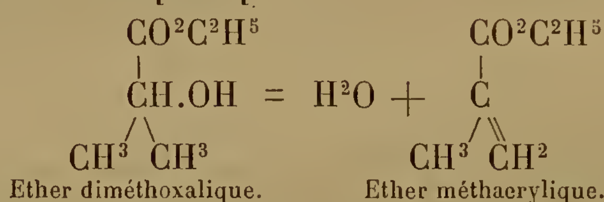
butyrique, obtenu par les méthodes ordinaires, est un liquide d'odeur agréable, bouillant à 112°.

Le perchlorure de phosphore réagit sur l'acide isobutyrique en donnant le *chlorure d'isobutyryle* $C^3H^7—CO\,Cl$, liquide fumant à l'air, bouillant à 92°, plus dense que l'eau qui le décompose rapidement.

ACIDE MÉTHACRYLIQUE



570. — L'acide métacrylique est un acide isobutyrique non saturé. Il prend naissance quand on traite l'éther diméthoxalique par le perchlorure de phosphore

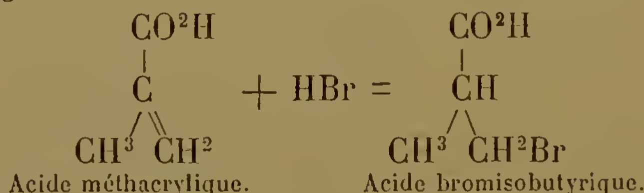


Ether diméthoxalique. Ether méthacrylique.

L'éther est ensuite saponifié par la potasse alcoolique (Frankland et Duppa).

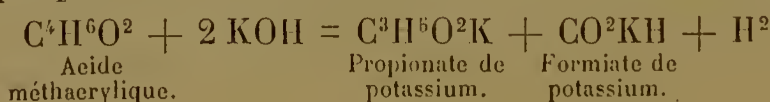
On l'obtient plus aisément en mélangeant l'anhydride citraconique de 1 partie ½ d'acide bromhydrique, saturé à 0°. Au bout de quelques jours, il se sépare des cristaux d'un corps bromé que l'on fait bouillir avec du carbonate de sodium; puis on acidule par l'acide chlorhydrique et on distille. L'acide méthacrylique se sépare sous forme d'une couche huileuse, quand on ajoute du chlorure de calcium (Kolbe).

Il cristallise en longs prismes incolores, fusibles à 16°, bouillant à 160°. Il est très soluble dans l'eau. Il se polymérise facilement en une masse blanche porcelanée, qui ne reproduit plus l'acide méthacrylique. L'hydrogène naissant le convertit en acide isobutyrique. L'acide bromhydrique donne avec lui l'acide bromoisobutyrique



Acide méthacrylique. Acide bromisobutyrique.

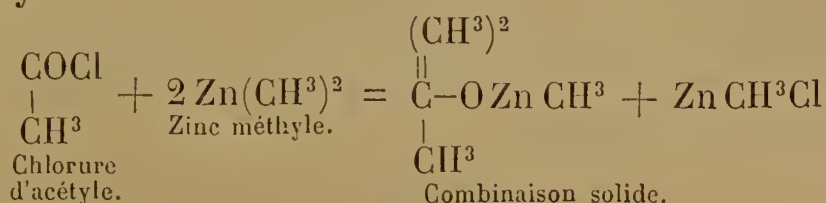
La potasse fondante décompose l'acide méthacrylique avec formation de propionate et de formiate ou de carbonate de potassium



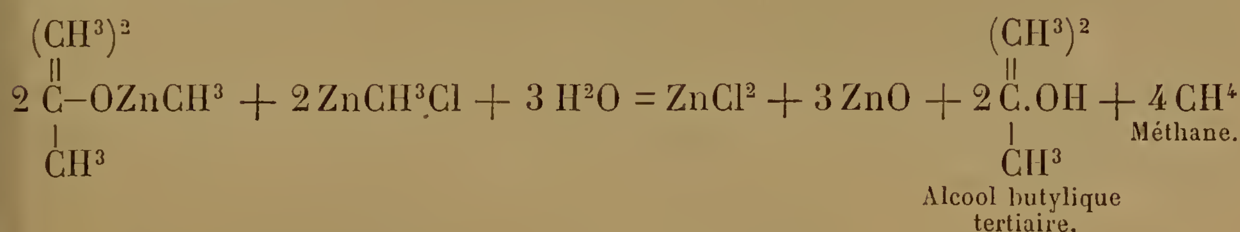
ALCOOL BUTYLIQUE TERTIAIRE.

571. — Ce composé, fréquemment désigné sous le nom de *triméthylcarbinol* est le plus simple des alcools tertiaires possibles. Il a été découvert, en 1864, par Boutlerow (*Bull. soc. chim.*, II, p. 106; et t. V, p. 19).

Il se produit quand on fait réagir le zinc méthyle sur le chlorure d'acétyle



Lorsque l'on traite par l'eau la masse solide qui a pris naissance par combinaison directe des deux corps, elle se détruit d'après l'équation



Le triméthylcarbinol et ses éthers prennent naissance par union directe de l'isobutylène avec l'eau et avec les acides (Markownikoff). Ceci explique comment, lorsque l'on prépare les éthers isobutyliques, on obtient toujours en même temps une certaine quantité d'alcool tertiaire, l'alcool isobutylique étant d'abord dédoublé en eau et isobutylène.

Pour préparer le triméthylcarbinol on fait tomber goutte à goutte, 100 grammes de chlorure d'acétyle dans 250 grammes de zinc méthyle refroidi. On abandonne ensuite le mélange, pendant plusieurs jours, en plaçant le ballon qui le contient dans une grande terrine pleine d'eau froide, puis on ajoute de l'eau au produit de la réaction et on distille. Le liquide distillé est étendu d'eau tant qu'il se trouble; on le filtre et on ajoute de la potasse. Le triméthylcarbinol se sépare sous forme d'une couche huileuse que l'on sèche sur le chlorure de calcium et que l'on rectifie. On obtient ainsi de 70 à 80 grammes de produit pur.

Il cristallise en longues aiguilles aplaties fusibles à 25°, bouillant à 82°. Sa densité à 0° est 0,8276. Il forme un hydrate $2C^4H^{10}O.H^2O$, liquide à 0° et bouillant à 80°. L'oxydation par le

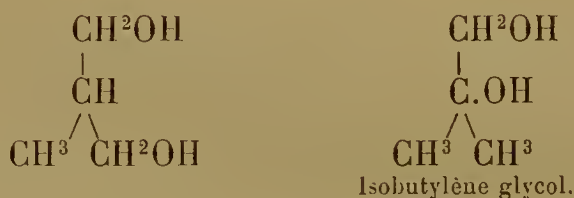
bichromate de potassium et l'acide sulfurique le convertit en acide acétique, acétone et acide isobutyrique.

Son *chlorure* C^4H^9Cl s'obtient le plus aisément en faisant absorber l'isobutylène par l'acide chlorhydrique, et chauffant la dissolution à 200°. C'est un liquide incolore bouillant à 50-52°. Son *iodure* C^4H^9I bout à 98°. Le zinc et l'eau le convertissent facilement en méthyle-isopropyle C^4H^{10}.

L'iodure réagit sur le nitrite d'argent en donnant le *nitroisobutane* $C(AzO^2)(CH^3)^3$; celui-ci ne donne pas de dérivé bromé. Il ne donne non plus aucune coloration quand on le traite par la potasse et le nitrite de potassium.

GLYCOLS ISOBUTYLÉNIQUES $C^4H^8(OH)^2$

572. — La théorie prévoit l'existence de deux glycols isobutyléniques, l'un biprimaire, l'autre primaire tertiaire. Le premier de ces composés n'a pas été isolé, mais on connait son éther dibromhydrique ainsi que l'acide qui lui correspond et qui est l'acide isosuccinique. Le second est connu sous le nom d'isobutylène glycol



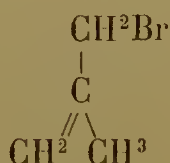
Isobutylène glycol.

On obtient l'isobutylène glycol en chauffant longtemps au réfrigérant à reflux le bromure d'isobutylène avec du carbonate de potassium.

C'est un liquide sirupeux, soluble dans l'eau, bouillant à 176°. L'eau à 200° le convertit en aldéhyde isobutyrique.

On obtient la *chlorhydrine tertiaire* $(CH^3)^2{=}CCl{-}CH^2OH$ en traitant l'isobutylène par l'acide hypochloreux. Elle bout à 128-130°. L'*éther dibromhydrique* $(CH^3)^2{=}CBr{-}CH^2Br$ ou bromure d'isobutylène, prend naissance par l'action du brome sur l'isobutylène. Il bout à 149°. Sa densité à 14° est 1,798.

La potasse alcoolique le convertit en butylène bromé

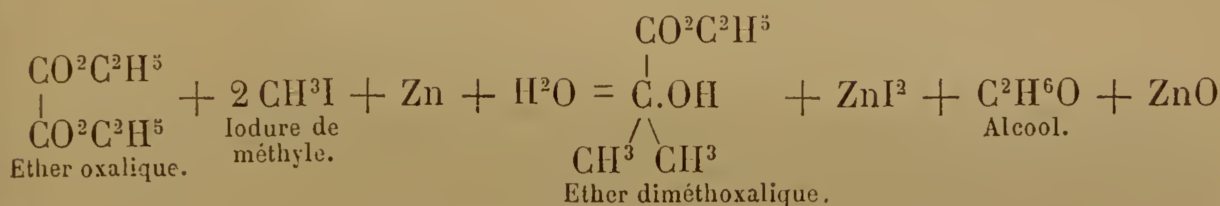


mais ne peut lui enlever son dernier atome de brome pour obtenir un crotonylène, l'atome de carbone central étant dépourvu d'hydrogène.

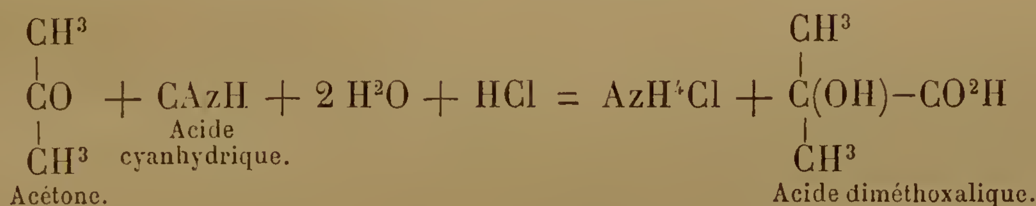


ACIDE DIMÉTHOXALIQUE

573. — Cet acide, qui peut être envisagé comme l'*acide oxyisobutyrique*, a été obtenu par Frankland et Duppa dans l'action de l'iodure de méthyle et du zinc sur l'éther oxalique



Il prend encore naissance quand on traite l'acide isobutyrique par le chlore et que l'on saponifie par la potasse le produit formé. Enfin il prend naissance par l'action de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique sur l'acétone, ce qui lui a valu également le nom d'acide *acétonique* (Stædeler)



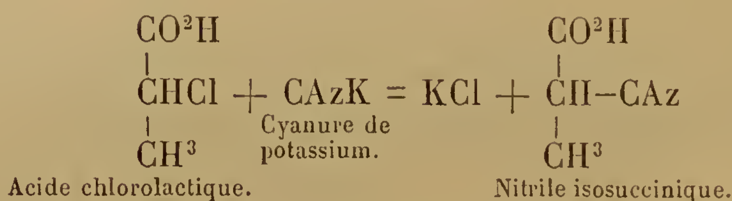
Pour le préparer, on abandonne pendant trois semaines un mélange d'acétone, d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique étendu. On fait ensuite bouillir pendant trois jours au réfrigérant ascendant, puis on évapore au bain-marie jusqu'à ce que l'odeur de l'acétone ait disparu, et on épuise à plusieurs reprises par l'éther le liquide aqueux. On évapore l'éther, on reprend le résidu par l'eau et le carbonate de zinc, et on filtre bouillant; le sel de zinc, peu soluble, se dépose par refroidissement. On le décompose par l'hydrogène sulfuré (Markownikoff).

L'acide cristallise en aiguilles fusibles vers 79°, se sublimant dès 50°. Son sel de calcium est très soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu ; le sel de zinc $(C^4H^7O^3)^2Zn,2H^2O$ cristallise en paillettes brillantes, solubles dans 160 fois leur poids d'eau à 15°.

ACIDE ISOSUCCINIQUE

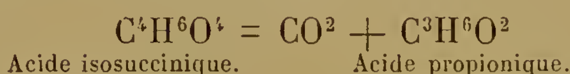


574. — Cet acide a été obtenu par Muller en traitant l'acide α chlorolactique par le cyanure de potassium et saponifiant le nitrile formé par la potasse



Il devrait se former par l'action du cyanure de potassium sur le chlorure d'éthylidène, mais il y a transposition moléculaire et formation d'acide succinique ordinaire.

L'acide isosuccinique cristallise en prismes incolores fusibles à 130°, se sublimant au-dessous de 100°; il est assez soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther. Il se convertit en acide propionique quand on le chauffe brusquement

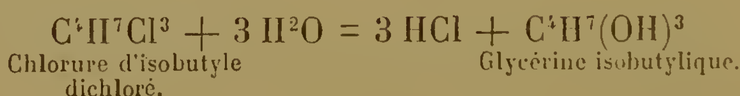


Le brome le convertit en un dérivé monobromé $C^4H^5BrO^4$.

L'acide isosuccinique et ses sels alcalins ne précipitent ni les sels de calcium ou de baryum, ni ceux de fer, ce qui le distingue de l'acide succinique ordinaire.

GLYCÉRINE ISOBUTYLIQUE $C^4H^7(OH)^3$

575. — Le chlore réagit sur l'iodure d'isobutyle en donnant un chlorure d'isobutyle dichloré, qui se saponifie quand on le traite à 170° par l'eau (Prunier)



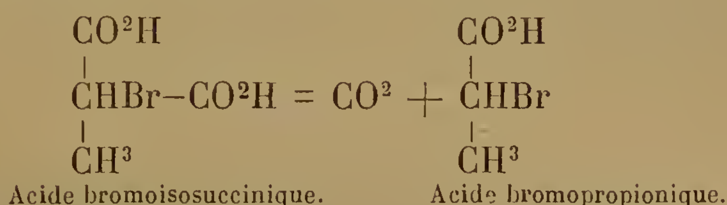
Cette glycérine bout à 240° sous une pression de $0^m,018$.

Son éther trichlorhydrique, qui n'est autre que le chlorure précédent, bout à 146-148°, sous une pression de $0^m,045$ de mercure. La triacétine $C^4H^7(OC^2H^3O)^3$ prend naissance quand on fait réagir l'anhydride acétique sur la glycérine isobutylique.

ACIDE ISOMALIQUE



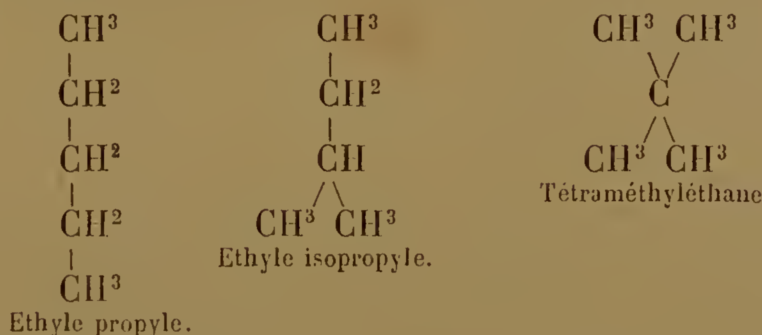
576. — L'acide isosuccinique, traité par le brome, à 100°, donne naissance à l'acide *bromoisosuccinique* qui cristallise en petites aiguilles qui se décomposent sans fondre à 160°, en acide carbonique et acide bromopropionique



L'oxyde d'argent humide le convertit en acide isomalique. Celui-ci forme de petits cristaux facilement solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles vers 100° et se décomposant à une température plus élevée en acide carbonique et acide éthylidénolactique.

COMPOSÉS A 5 ATOMES DE CARBONE.

577. — La complexité dans les noyaux organiques augmente avec le nombre d'atomes de carbone. Ainsi tandis que tous les composés ne renfermant que trois atomes de carbone dérivaient d'un même noyau, ceux à quatre atomes de carbone formaient deux groupes différents, et les composés à cinq atomes de carbone se rattacheront à trois séries correspondant aux trois hydrocarbures C^5H^{12}



La première classe forme les composés amyliques et valériques normaux; la seconde renferme les dérivés de l'alcool amylique et de l'acide valérique ordinaire; c'est de beaucoup celle qui renferme les corps les plus intéressants. La troisième ne contient qu'un petit nombre de dérivés.

ÉTHYLE-PROPYLE

Cet hydrocarbure, peu étudié, pourrait se préparer par l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique sur l'iodure normal. On le rencontre dans le pétrole d'Amérique. C'est un liquide très léger, bouillant à 37°. Sa densité à 17° est 0,6263.

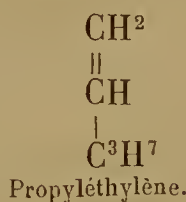
Le chlore le convertit en un mélange des deux chlorures



$$C^2H^5-C^2H^4-CH^2Cl \quad \text{et} \quad C^2H^5-CH^2-CHCl-CH^3$$

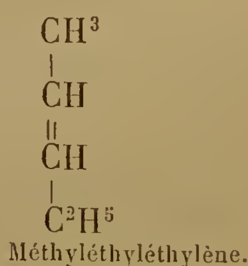
AMYLÈNES C^5H^{10}

578. — Les amylènes normaux sont au nombre de deux



$$CH^2 = CH - C^3H^7$$

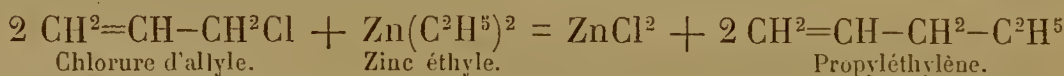
Propyléthylène.



$$CH^3 - CH = CH - C^2H^5$$

Méthyléthyléthylène.

Le *propyléthylène* n'a pas été obtenu à l'état de pureté. Il existe en petite quantité, mélangé au suivant dans le pétrole. Wurtz l'a obtenu en faisant réagir le zinc éthyle sur le chlorure d'allyle



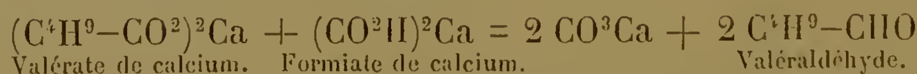
$$2\,CH^2{=}CH-CH^2Cl + Zn(C^2H^5)^2 = ZnCl^2 + 2\,CH^2{=}CH-CH^2-C^2H^5$$

Chlorure d'allyle. Zinc éthyle. Propyléthylène.

mais il se produit une transposition moléculaire, ce qui fait qu'il est mélangé de *méthyléthyléthylène*. Ce composé, beaucoup plus stable, s'obtient par l'action de la potasse alcoolique sur les iodures normaux secondaires. Il bout à 36°, et s'unit facilement avec l'acide iodhydrique concentré pour reproduire l'iodure de méthylpropylcarbinol.

ALCOOL AMYLIQUE NORMAL PRIMAIRE

579. — Cet alcool a été obtenu par Lieben et Rossi au moyen du cyanure de butyle normal (obtenu par l'action du cyanure de potassium sur l'iodure de butyle). Ce cyanure est saponifié, et l'acide valérique normal, distillé avec du formiate de calcium, fournit la valéraldéhyde normale



$$(C^4H^9-CO^2)^2Ca + (CO^2H)^2Ca = 2\,CO^3Ca + 2\,C^4H^9-CHO$$

Valérate de calcium. Formiate de calcium. Valéraldéhyde.

Enfin celle-ci, traitée par l'amalgame de sodium donne l'alcool cherché.

Schorlemmer a obtenu le même alcool en traitant le chlorure éthylpropylique primaire par l'acétate d'argent, puis par la potasse. Enfin cet alcool paraît exister en petite quantité dans les huiles de pomme de terre.

C'est un liquide incolore, bouillant à 137° sous une pression de $0^m,140$. Sa densité à 0° est 0,8296. Il est insoluble dans l'eau.

Son *chlorure* obtenu par l'action directe du chlore sur l'éthyle-propyle bout à 107°, le *bromure* à 129° et l'*iodure* à 156°. Ces deux derniers ont été préparés par l'action du brome ou de l'iode et du phosphore sur l'alcool.

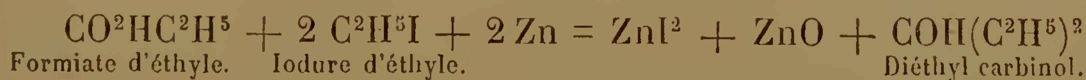
ALDÉHYDE VALÉRIQUE NORMALE

580. — Nous avons indiqué son mode de préparation dans le paragraphe précédent. Elle bout à 102°, est peu soluble dans l'eau et se combine facilement avec le bisulfite de sodium.

L'acide valérique normal a été obtenu par oxydation de son alcool; mais on le prépare toujours en saponifiant par la potasse son nitrile, le cyanure de butyle, (Lieben et Rossi). Cet acide est un liquide huileux, un peu soluble dans l'eau, bouillant à 184-185°. Son odeur rappelle celle de l'acide butyrique. Sa densité à 0° est 0,9577. La plupart de ses sels sont très solubles dans l'eau, sauf le sel cuivrique. Le sel de zinc $(C^5H^9O^2)^2Zn$ cristallise en lamelles transparentes plus solubles à froid qu'à chaud. L'*éther valérique* $C^5H^9O^2C^2H^5$ bout à 144°.

DIÉTHYLCARBINOL $C^2H^5—CHOH—C^2H^5$

581. — On obtient cet alcool en chauffant au réfrigérant ascendant une partie de formiate d'éthyle, quatre parties d'iodure d'éthyle avec du zinc en lamelles et un peu de sodium (Wagner et Saytzeff)



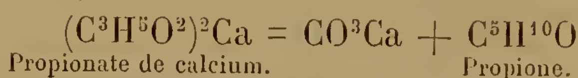
$$\underset{\text{Formiate d'éthyle.}}{CO^2HC^2H^5} + \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{2\,C^2H^5I} + 2\,Zn = ZnI^2 + ZnO + \underset{\text{Diéthyl carbinol.}}{COH(C^2H^5)^2}$$

Quand tout le liquide a été transformé, on dissout la masse dans l'acide chlorhydrique, et on distille. L'alcool surnage. On le transforme en iodure, on rectifie celui-ci, et on le ramène à l'état d'alcool en le chauffant avec de l'hydrate de plomb. Le diéthylcarbinol bout à 116-117°. Sa densité à 0° est 0,831; à l'oxydation, il fournit le diéthylcarbonyle $C^2H^5—CO—C^2H^5$ et les acides acétique et propionique.

Son *iodure*, obtenu par l'action de l'iode et du phosphore rouge, bout à 145°. Sa densité à 0° est 1,528. La potasse alcoolique le convertit en éthylméthyléthylène.

DIÉTHYLCARBONYLE $C^2H^5—CO—C^2H^5$

582. — Cette acétone prend naissance quand on oxyde le diéthylcarbinol, mais on l'obtient plus aisément par distillation sèche du propionate de calcium, ce qui lui avait valu le nom de *propione*



$$(C^3H^5O^2)^2Ca = CO^3Ca + C^5H^{10}O$$

Propionate de calcium. Propione.

Elle se produit également en grande quantité pendant la distillation sèche du lactate de calcium avec un excès de chaux.

C'est un liquide incolore, plus léger que l'eau, d'odeur agréable. Elle bout à 101°. Sa densité à 0° est 0,815. Elle est peu soluble dans l'eau et ne se combine pas avec le bisulfite de sodium.

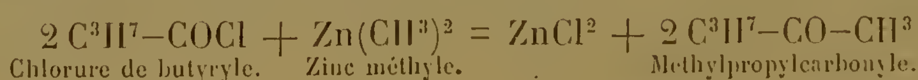
MÉTHYLPROPYLCARBINOL $C^3H^7—CH.OH—CH^3$

583. — Cet alcool peut être obtenu par union du propyléthylène avec l'acide iodhydrique et saponification de l'éther formé (Wurtz). On peut également hydrogéner le méthylpropylcarbonyle obtenu par distillation d'un mélange de butyrate et d'acétate de calcium (Friedel). La méthode qui permet d'en préparer le plus facilement consiste à traiter par l'acide sulfurique étendu les amylènes du *boghead* (portions bouillant entre 30 et 40°). La partie qui ne se combine pas est décantée et laissée en contact avec de l'acide iodhydrique concentré. L'iodure qui prend ainsi naissance fournit le méthylpropylcarbinol quand on le fait bouillir avec l'hydrate de plomb et l'eau (Lebel).

C'est un liquide incolore, bouillant à 118°. Sa densité à 0° est 0, 825. Il est peu soluble dans l'eau. Son iodure $C^5H^{11}I$ bout à 146°. Sa densité à 0° est 1,537.

METHYLPROPYLCARBONYLE $C^3H^7—CO—CH^3$

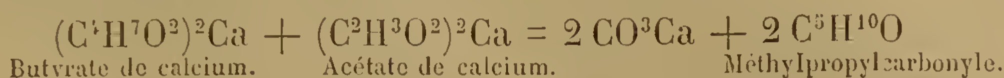
584. — Le zinc méthyle réagit sur le chlorure de butyryle en donnant cette acétone (Boutlerow)



$$2\,C^3H^7-COCl + Zn(CH^3)^2 = ZnCl^2 + 2\,C^3H^7-CO-CH^3$$

Chlorure de butyryle. Zinc méthyle. Methylpropylcarbonyle.

Elle prend également naissance pendant la distillation d'un mélange d'acétate et de butyrate de calcium (Friedel)



$$(C^4H^7O^2)^2Ca + (C^2H^3O^2)^2Ca = 2\,CO^3Ca + 2\,C^5H^{10}O$$

Butyrate de calcium. Acétate de calcium. Méthylpropylcarbonyle.

C'est un liquide incolore, bouillant à 95°. Sa densité à 0° est 0,822. Elle est peu soluble dans l'eau, et se combine facilement avec le bisulfite de sodium.

AMYLGLYCOL

585. — Le seul amylglycol normal connu est le glycol bisecondaire



$$C^2H^5{-}CH.OH{-}CH.OH{-}CH^3$$

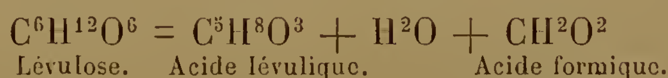
que l'on obtient en saponifiant par les procédés ordinaires le bromure de méthyléthyléthylène (Wagner et Saytzeff).

C'est un liquide épais, bouillant à 187°,5. Sa densité à 0° est 0,9945.

L'acide nitrique étendu le convertit en acide α oxybutyrique, acide formique, acides acétique et glycolique.

ACIDE LÉVULIQUE

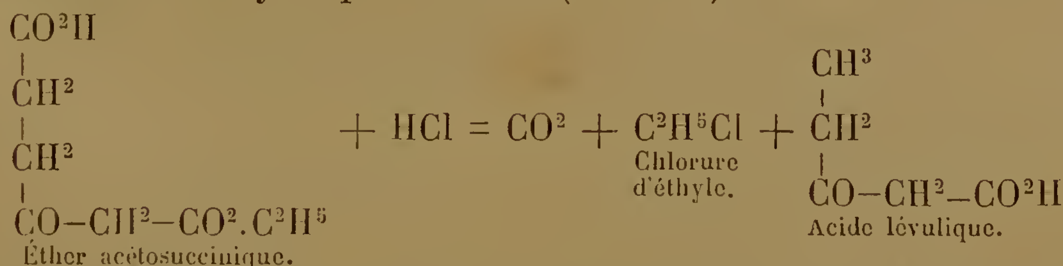
586. — L'acide lévulique prend naissance dans l'action de l'acide sulfurique étendu sur le lévulose, ou même sur le glucose (Tollens)



$$C^6H^{12}O^6 = C^5H^8O^3 + H^2O + CH^2O^2$$

Lévulose. Acide lévulique. Acide formique.

Il se produit également quand on traite l'éther acétosuccinique par l'acide chlorhydrique étendu (Conrad)



$$\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO{-}CH^2{-}CO^2.C^2H^5 \end{matrix} + HCl = CO^2 + C^2H^5Cl + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO{-}CH^2{-}CO^2H \end{matrix}$$

Éther acétosuccinique. Chlorure d'éthyle. Acide lévulique.

Cette synthèse le caractérise comme l'acide β acétopropionique.

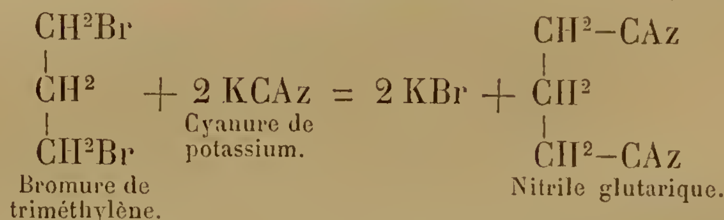
Pour le préparer, on fait bouillir, pendant 4 jours, 1500 grammes de sucre de canne dissous dans quinze litres d'eau avec 500 grammes d'acide sulfurique concentré. La liqueur se colore fortement; on filtre, on sature par le carbonate de calcium, et on évapore la liqueur filtrée jusqu'à ce qu'elle soit réduite à un litre; alors on l'acidule par l'acide sulfurique et on l'épuise par l'éther.

L'acide lévulique cristallise en lames incolores, fusibles à 31°, bouillant à 239°. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ses sels sont facilement solubles, son éther méthylique bout à 192°.



ACIDE GLUTARIQUE $\begin{array}{l} CH^2—CO^2H \\ | \\ C^2H^4—CO^2H \end{array}$

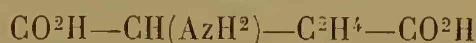
587. — Ce composé est le véritable homologue de l'acide succinique. On l'obtient en décomposant son nitrile (dicyanure de triméthylène) par l'acide chlorhydrique concentré (Reboul)



$$\underset{\text{Bromure de triméthylène.}}{\begin{array}{l} CH^2Br \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2Br \end{array}} + \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{2\,KCAz} = 2\,KBr + \underset{\text{Nitrile glutarique.}}{\begin{array}{l} CH^2-CAz \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2-CAz \end{array}}$$

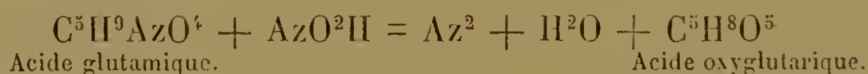
Il cristallise en tables clinorhombiques incolores, fusibles a 97°. Il distille sans décomposition à299° ; il est facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Son *sel de baryum* $C^5H^6O^4Ba, 5H^2O$ cristallise en tables hexagonales très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

L'acide *amido-glutarique* ou *glutamique*



$$CO^2H—CH(AzH^2)—C^2H^4—CO^2H$$

existe en petite quantité dans les mélasses de betteraves. Il se produit par l'hydratation des matières protéiques par l'acide sulfurique étendu ou l'eau de baryte. Il cristallise en octaèdres rhombiques incolores fusibles à 135°.; il est peu soluble dans l'eau froide, presque insoluble dans l'alcool. En sa qualité d'acide amidé, il s'unit avec les bases et avec les acides. Son chlorhydrate, $C^5H^9AzO^4,HCl$, se dépose en gros prismes presque insolubles dans l'acide chlorhydrique concentré. L'acide nitreux le convertit en acide *oxyglutarique*



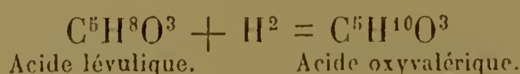
$$\underset{\text{Acide glutamique.}}{C^5H^9AzO^4} + AzO^2H = Az^2 + H^2O + \underset{\text{Acide oxyglutarique.}}{C^5H^8O^5}$$

Celui-ci est un liquide sirupeux, formant des sels cristallisant mal, et que l'acide iodhydrique concentré convertit en acide glutarique.



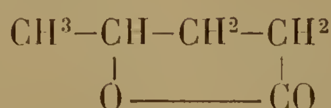
ACIDE OXYVALÉRIQUE NORMAL $CO^2H—CH^2—CH^2—CHOH.CH^3$

588. — Cet acide prend naissance dans l'hydrogénation de l'acide lévulique



$$\underset{\text{Acide lévulique.}}{C^5H^8O^3} + H^2 = \underset{\text{Acide oxyvalérique.}}{C^5H^{10}O^3}$$

C'est un liquide épais qui perd de l'eau quand on le chauffe et se transforme en *valérolactone*



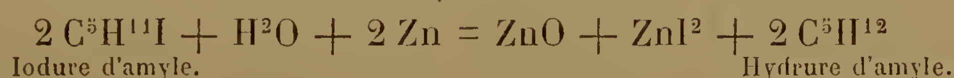
celle-ci est liquide, ne se solidifie pas à — 18°. Elle bout à 206-207°. On peut encore l'obtenir en chauffant au réfrigérant ascendant l'acide bromovalérique normal avec de l'eau

Le *sel de baryum* $(C^5H^9O^3)^2Ba$ est une masse amorphe, très soluble dans l'eau.

ÉTHYLE-ISOPROPYLE



589. — Cet hydrocarbure se produit en même temps que les amylènes par l'action du chlorure du zinc sur l'alcool amylique de fermentation (Würtz). On l'obtient pur en chauffant à 140° de l'iodure d'amyle avec du zinc et de l'eau



$$2\,C^5H^{11}I + H^2O + 2\,Zn = ZnO + ZnI^2 + 2\,C^5H^{12}$$

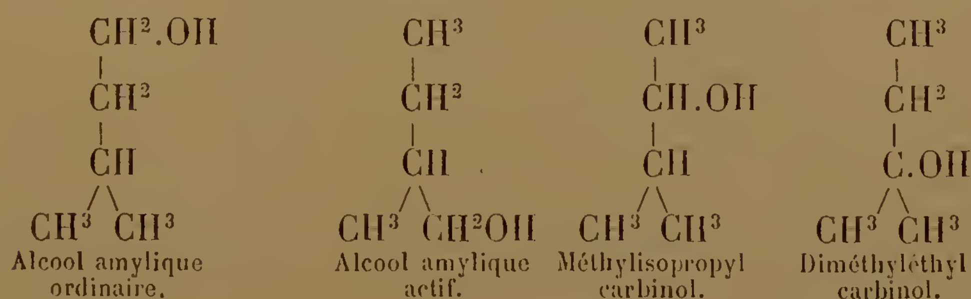
Iodure d'amyle. Hydrure d'amyle.

Ce mode de formation lui a valu le nom d'*hydrure d'amyle* sous lequel il est fréquemment désigné. Pour le purifier, on le traite par le brome qui ne l'attaque pas et s'unit à l'amylène qui peut y être mélangé.

C'est un liquide incolore bouillant à 30°, ne se congelant pas à — 24°. Sa densité à 14° est 0,6385.

ALCOOLS AMYLIQUES $C^5H^{11}OH$

590. — Les alcools dérivés de l'éthyle-isopropyle sont au nombre de quatre : deux primaires, un secondaire et un tertiaire



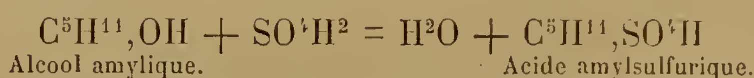
Alcool amylique ordinaire. — Alcool amylique actif. — Méthylisopropyl carbinol. — Diméthyléthyl carbinol.

ALCOOL AMYLIQUE ORDINAIRE.

Il a été découvert en 1834, par Dumas, dans l'huile de pommes

de terre, dont il forme la partie principale, et se rencontre aussi en petite quantité dans le vin, la bière, les alcools de betterave, en général dans tous les liquides fermentés; aussi le désigne-t-on souvent sous le nom d'alcool de fermentation. On le prépare en rectifiant avec soin l'huile de pommes de terre, et recueillant les parties qui distillent de 130 à 132°.

Ce liquide est un mélange d'alcool amylique actif et d'alcool amylique ordinaire. On peut les séparer en le traitant par l'acide sulfurique qui les transforme en acides amylsulfuriques



$$C^5H^{11},OH + SO^4H^2 = H^2O + C^5H^{11},SO^4H$$

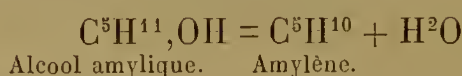
Alcool amylique. Acide amylsulfurique.

puis en neutralisant par le carbonate de baryum, filtrant, et faisant cristalliser.

L'amysulfate correspondant à l'alcool ordinaire, moins soluble, cristallise le premier. On en régénère l'alcool en le distillant avec de l'eau et de l'acide sulfurique (Pasteur).

Cet alcool est un liquide incolore, bouillant à 130°. Sa densité à 0° est 0,8248. Il est sans action sur la lumière polarisée, soluble dans 40 parties d'eau, très soluble dans l'alcool et le chloroforme.

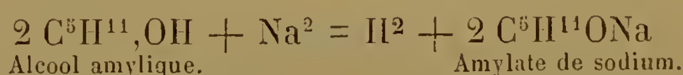
Il se décompose au rouge en donnant un mélange d'hydrocarbures non saturés, éthylène, amylène, acétylène, etc. Le chlorure de zinc le convertit en amylène (Balard)



$$C^5H^{11},OH = C^5H^{10} + H^2O$$

Alcool amylique. Amylène.

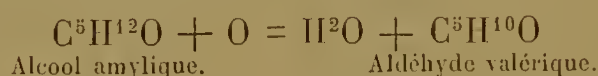
Les métaux alcalins se substituent à l'hydrogène de l'oxhydrile en donnant des amylates



$$2\ C^5H^{11},OH + Na^2 = H^2 + 2\ C^5H^{11}ONa$$

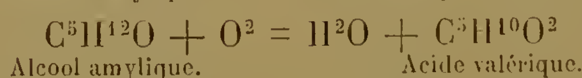
Alcool amylique. Amylate de sodium.

Les oxydants le convertissent en aldéhyde et acide valériques



$$C^5H^{12}O + O = H^2O + C^5H^{10}O$$

Alcool amylique. Aldéhyde valérique.



$$C^5H^{12}O + O^2 = H^2O + C^5H^{10}O^2$$

Alcool amylique. Acide valérique.

Cet alcool est doué de propriétés toxiques énergiques, et la majeure partie peut-être des phénomènes de l'alcoolisme chronique doit lui être attribué. Aussi doit-on éviter autant que possible sa présence dans les boissons. Parmi les vins, les vins blancs, spécialement ceux du Rhin et du centre de la France, sont ceux qui en renferment le plus. Les eaux-de-vie de qualité inférieure

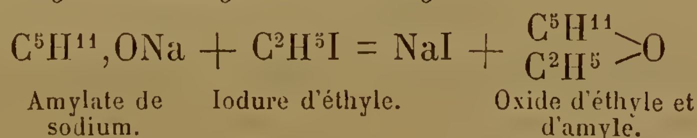
en renferment des quantités énormes. On peut diminuer sa formation en faisant accomplir les fermentations à basse température, et surtout en substituant la levure de vin à la levure de bière.

On a proposé, pour rechercher cet alcool dans les eaux-de-vie, de les étendre d'eau et de les agiter avec de l'huile d'olive qui s'empare de l'alcool amylique et peut ensuite l'abandonner par distillation; cet alcool est alors facilement reconnaissable à son odeur et à son insolubilité dans l'eau.

ÉTHERS AMYLIQUES.

591. — Le *chlorure d'amyle* $C^5H^{11}Cl$ s'obtient en distillant à plusieurs reprises l'alcool amylique avec de l'acide chlorhydrique concentré, ou en traitant ce même alcool par le perchlorure de phosphore. On le purifie en l'agitant avec l'acide chlorhydrique concentré qui dissout l'excès d'alcool amylique, puis distillant la couche insoluble. C'est un liquide insoluble dans l'eau, bouillant à 102°. Sa densité à 0° est 0, 8859 (Cahours).

L'*iodure d'amyle* $C^5H^{11}I$ obtenu par l'action de l'iode et du phosphore sur l'alcool bout à 147°. Sa densité à 0° est 1,4676. Il réagit facilement sur l'amylate de sodium en donnant l'*oxyde d'amyle* $(C^5H^{11})^2O$, liquide d'odeur agréable, bouillant à 176°. En faisant réagir l'iodure d'éthyle sur ce même amylate de sodium, Williamson a obtenu l'*oxyde d'éthyle et d'amyle*



$$C^5H^{11},ONa + C^2H^5I = NaI + {C^5H^{11} \atop C^2H^5}>O$$

Amylate de sodium. — Iodure d'éthyle. — Oxide d'éthyle et d'amyle.

liquide incolore bouillant à 112°.

L'*azotite d'amyle* C^5H^{11},AzO^2 s'obtient en chauffant avec précaution de l'alcool amylique avec de l'acide azotique (Balard) ou mieux en dirigeant un courant de gaz nitreux dans l'alcool amylique. C'est un liquide légèrement jaunâtre, bouillant à 95°, d'odeur agréable. Sa densité à 0° est 0,8773. Sa vapeur détone quand on le chauffe à 260°.

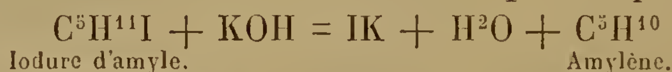
L'azotite d'amyle est employé en médecine.

Lorsque l'on mélange parties égales d'acide sulfurique concentré et d'alcool amylique, le liquide s'échauffe et se colore en brun. Au bout de 24 heures, on étend d'eau, on sature par le carbonate de baryum, on filtre et on concentre au bain-marie. Il se dépose

des cristaux d'amysulfate de baryum dont on peut facilement régéner l'*acide amylsulfurique* C^5H^{11},SO^4H. Celui-ci est un liquide sirupeux très acide. Sa solution aqueuse se décompose par l'ébullition. L'amysulfate de baryum $(C^5H^{11},SO^4)^2Ba,2H^2O$, est peu soluble dans l'eau. Il cristallise en tables rhombiques.



592. — Cet hydrocarbure se forme en petite quantité quand on déshydrate l'alcool amylique ordinaire ; on l'obtient à l'état de pureté en traitant l'iodure de cet alcool par la potasse caustique

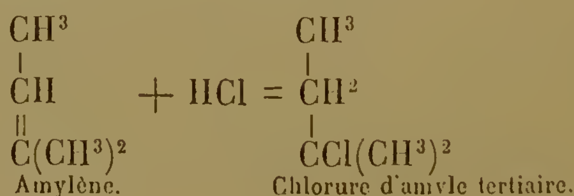


C'est un liquide incolore, bouillant à 21°. Il n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique concentré, ce qui permet de le séparer de ses isomères. Il s'unit avec l'acide iodhydrique en donnant l'iodure de l'alcool secondaire.



593. — Ce composé se forme, mélangé avec ses deux isomères, quand on traite l'alcool amylique par le chlorure de zinc. Il se rencontre en quantité notable dans le pétrole (Lebel). Pour le préparer, on fait tomber goutte à goutte l'alcool amylique sur du chlorure de zinc fortement chauffé dans une bouteille à mercure, et le produit de la distillation, lavé à l'eau, est décanté et rectifié. La partie qui bout entre 30 et 40° est agitée avec de l'acide chlorhydrique concentré pendant vingt-quatre heures. On rectifie alors le produit en recueillant le chlorure tertiaire qui bout vers 86°. Enfin, on décompose celui-ci par la potasse alcoolique.

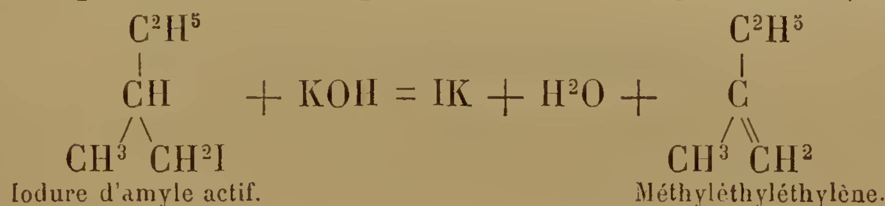
C'est un liquide incolore, bouillant à 35°. Sa densité à 0° est 0,6807. Il s'unit directement avec le brome et l'acide chlorhydrique concentré, en donnant le chlorure tertiaire



L'acide sulfurique concentré le polymérise. On obtient ainsi du *diamylène* $C^{10}H^{20}$, bouillant à 165°, du *triamylène* $C^{15}H^{30}$, bouillant à 245° et du *tétramylène* bouillant vers 400°.



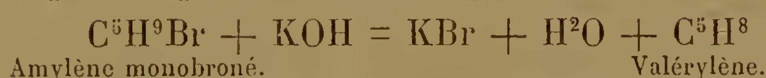
594. — Cet hydrocarbure existe en petite quantité dans l'amylène obtenu au moyen de l'alcool amylique. Celui préparé comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe précédent, peut en renfermer jusqu'à 10 p. 100. Pour l'obtenir à l'état de pureté, il faut traiter par la potasse alcoolique l'iodure d'amyle actif (Lebel)



Il bout à 31-32°. Sa densité à 0° est 0,670. Il s'unit à froid avec les hydracides en fournissant les éthers de l'alcool tertiaire, l'hydrogène se portant sur le groupe CH^2. Il se combine avec l'acide sulfurique, et la solution, distillée avec l'eau, fournit l'alcool tertiaire.

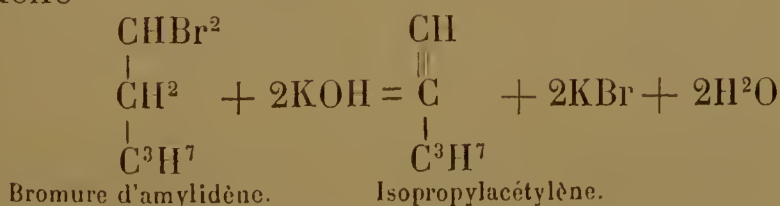


595. — Ce composé prend naissance quand on traite l'amylène monobromé par la potasse alcoolique



C'est un liquide incolore, d'odeur alliacée, bouillant à 20-25°. Il donne avec le brome un tétrabromure $C^5H^8Br^4$, non volatil sans décomposition, et un dibromure $C^5H^8Br^2$, bouillant à 166-172°. Il ne précipite ni les sels d'argent, ni le chlorure cuivreux ammoniacal.

Son isomère, l'*isopropylacétylène* $CH{\equiv}C{-}CH(CH^3)^2$, prend naissance par l'action de la potasse alcoolique sur le bromure d'amylidène



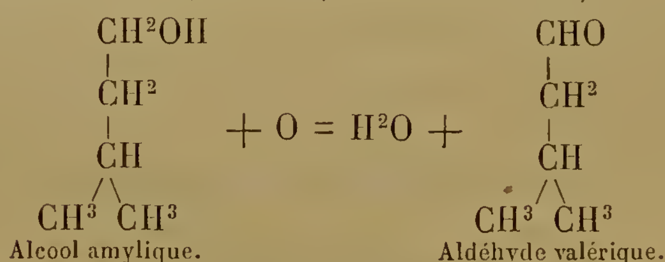
C'est un liquide incolore très mobile, bouillant à 35°. Il précipite en blanc le nitrate d'argent, et en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal.

VALYLÈNE C^5H^6

596. — Lorsque l'on traite le dibromure de valérylène par la potasse alcoolique, il se forme une petite quantité de valylène C^5H^6. C'est un liquide très mobile, d'odeur alliacée, bouillant à 50°. Il donne, avec le chlorure de cuivre ammoniacal, un précipité jaune, avec le nitrate d'argent un précipité blanc. Il s'unit avec l'acide bromhydrique en donnant le valérylène monobromé C^5H^7Br bouillant à 125°. Avec le brome, il fournit l'hexabromure $C^5H^6Br^6$.

ALDÉHYDE VALÉRIQUE $C^5H^{10}O$

597. — L'aldéhyde valérique ou *valéral* prend naissance par oxydation de l'alcool amylique (Dumas et Stas)



Alcool amylique. Aldéhyde valérique.

Elle se forme également par l'action de l'amalgame de sodium sur un mélange de chlorure de valéryle et d'acide oxalique sec, ainsi que par la distillation sèche du valérate du calcium (Chancel).

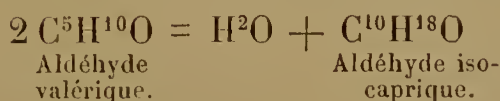
Pour la préparer, on étend 16 p. d'acide sulfurique de son volume d'eau, et on ajoute 11 p. d'alcool amylique. On fait couler lentement ce mélange sur 12 p. de bichromate de potassium placé dans une cornue et additionné d'un peu d'eau. La réaction commence d'elle-même, et la majeure partie de l'aldéhyde valérique distille. A la fin de l'opération, on chauffe un peu. La couche huileuse qui se condense dans le récipient est décantée, lavée à la potasse, puis mélangée avec du bisulfite de sodium. Le tout se prend par l'agitation en une masse cristalline de bisulfite de valéryl-sodium. On l'essore à la trompe, et on la fait recristalliser dans l'alcool. L'aldéhyde valérique s'obtient à l'état de pureté en distillant ces cristaux avec une solution concentrée de carbonate de potassium.

C'est un liquide incolore, mobile, d'odeur pénétrante et désa-

gréable, bouillant à 96°. Sa densité à 0° est 0,8224. Au contact du carbonate de potassium sec, elle se transforme, lentement à froid, rapidement à chaud, en un polymère cristallisant dans l'éther en aiguilles soyeuses fusibles à 83°, et qui régénèrent l'aldéhyde à la distillation. Il se forme en même temps un liquide huileux bouillant à 260°, ayant pour formule $C^{20}H^{38}O^3$, ainsi que de l'aldéhyde isocaprique $C^{10}H^{18}O$ bouillant à 195° (Borodine).



$$4\,C^5H^{10}O = H^2O + C^{20}H^{38}O^3$$



$$\underset{\text{Aldéhyde valérique.}}{2\,C^5H^{10}O} = H^2O + \underset{\text{Aldéhyde isocaprique.}}{C^{10}H^{18}O}$$

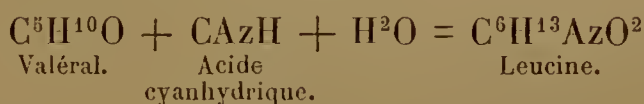
Les oxydants convertissent le valéral en acide valérique. Le perchlorure de phosphore le transforme en *chlorure d'amylidène* (Friedel)



$$\underset{\text{Valéral.}}{C^5H^{10}O} + PCl^5 = POCl^3 + \underset{\text{Chlorure d'amylidène.}}{C^5H^{10}Cl^2}$$

bouillant à 130°. Le bromure de phosphore fournit de même le bromure d'amylidène bouillant vers 170°.

L'ammoniaque s'unit avec le valéral en donnant le valéral-ammoniaque $C^5H^{10}O,AzH^3$ qui cristallise en cubes. L'acide cyanhydrique étendu le convertit en leucine.

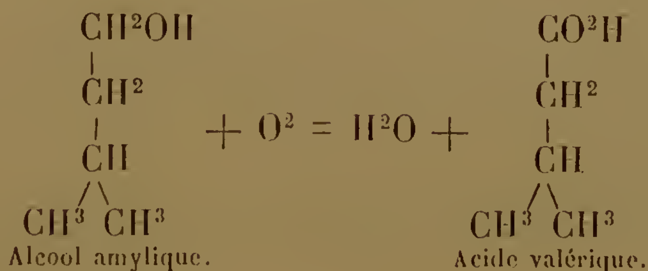


$$\underset{\text{Valéral.}}{C^5H^{10}O} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} + H^2O = \underset{\text{Leucine.}}{C^6H^{13}AzO^2}$$

La combinaison avec les bisulfites se fait moins rapidement pour le valéral que pour l'aldéhyde ordinaire. Le sel de sodium $C^5H^9SO^3Na,H^2O$ est un peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther ; il se dissout dans l'eau chaude en se dédoublant en bisulfite et valéral.

ACIDE VALÉRIQUE $C^5H^{10}O^2$

598. — L'acide valérique ordinaire, ou isopropylacétique, prend naissance par oxydation de l'alcool amylique (Dumas et Stas, *Ann. Chim. Phys.*, (2) 73, p. 128).



$$\begin{array}{c} CH^2OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH \\ / \backslash \\ CH^3\ CH^3 \end{array} + O^2 = H^2O + \begin{array}{c} CO^2H \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH \\ / \backslash \\ CH^3\ CH^3 \end{array}$$

Alcool amylique. Acide valérique.

Il se rencontre abondamment dans la nature. M. Chevreul l'a trouvé en 1817, dans l'huile de dauphin, et l'avait nommé acide *delphinique* ou *phocénique*. Peutz le retira de l'huile essentielle de la valériane et le nomma acide *valérianique*. On le rencontre également dans la racine d'angélique, dans la viorne, l'assa fœtida, etc. On le prépare en traitant l'alcool amylique par le bichromate de potassium. Le liquide aqueux d'où l'on sépare le valéral, § 622, est saturé par le carbonate de sodium. On fait cristalliser le valérate de sodium ainsi obtenu, puis on le décompose par l'acide sulfurique.

L'acide valérique est un liquide mobile, d'odeur très désagréable, bouillant à 175°. Sa densité à 0° est 0,9555. Il forme un hydrate $C^5H^{10}O^2,H^2O$ qui bout à 100°. L'acide valérique est soluble dans 30 parties d'eau, miscible en toutes proportions avec l'alcool et l'éther.

L'acide valérique est monobasique et forme des sels neutres solubles dans l'eau; comme l'acide acétique, il peut donner naissance à des sels basiques ou acides qui sont des combinaisons moléculaires des sels neutres avec l'acide ou les oxydes métalliques.

Le *valérate d'ammonium* $C^5H^9O^2,AzH^4$, s'obtient en saturant l'acide valérique par un courant de gaz ammoniac. Il forme de longues aiguilles déliquescentes solubles dans l'alcool. Il est employé en médecine. Le *sel de baryum* $(C^5H^9O^2)^2Ba,2H^2O$ cristallise en lamelles brillantes solubles dans deux parties d'eau. Le *valérate de zinc* $(C^5H^9O^2)^2Zn$ s'obtient en dissolvant le carbonate de zinc dans une solution bouillante d'acide valérique. Il se dépose par refroidissement en lamelles nacrées semblables à l'acide borique, solubles dans 90 parties d'eau froide. Il est employé en médecine.

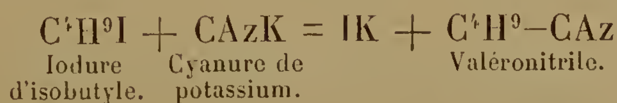
Le *valérate d'éthyle* $C^5H^9O^2,C^2H^5$, s'obtient par les procédés ordinaires; il bout à 133°. Le *valérate d'amyle* $C^5H^9O^2,C^5H^{11}$, s'obtient comme produit accessoire dans la préparation de l'acide valérique. C'est un liquide incolore, ayant une odeur agréable de fruits, bouillant à 187°.

599. — Le perchlorure de phosphore réagit sur l'acide valérique en donnant du *chlorure de valéryle* C^5H^9OCl, liquide fumant à l'air, bouillant à 115°, décomposé par l'eau en acides chlorhydrique et valérique.

Ce chlorure réagit sur le valérate de sodium en donnant l'*anhy-*

dride valérique $(C^5H^9O)^2O$, liquide mobile, bouillant à 215°, qui se décompose lentement au contact de l'eau froide en reproduisant l'acide valérique.

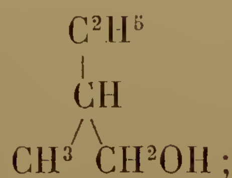
La *valéramide* C^5H^9O,AzH^2, s'obtient par l'action de l'ammoniaque sur l'éther valérique. Elle cristallise en belles lames brillantes, fusibles à 126-128°, bouillant vers 230°. L'anhydride phosphorique la convertit en valéronitrile C^5H^9Az, qui prend encore naissance par l'action du cyanure de potassium sur l'iodure d'isobutyle.



C'est un liquide incolore, bouillant à 129° et qui régénère de l'acide valérique par les agents d'hydratation.



600. — Le seul des alcools amyliques primaires qui présente un atome de carbone asymétrique est l'alcool



mais, d'après ce que nous avons dit à propos de l'acide tartrique, il peut exister sous trois modifications différentes : l'alcool droit, le gauche, et l'alcool inactif résultant de la combinaison de l'alcool droit et de l'alcool gauche.

Nous avons déjà indiqué comment Pasteur a isolé de l'alcool amylique de fermentation, l'alcool actif gauche, en se fondant sur les différences de solubilité des sulfoamylates. On l'obtient plus facilement, d'après Lebel, en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique dans l'alcool amylique ordinaire. L'alcool actif s'éthérifie plus difficilement et peut être séparé du chlorure d'amyle inactif par distillation. On répète cette opération jusqu'à ce que le pouvoir rotatoire ne varie plus. Cet alcool a des propriétés très voisines de celui que nous avons décrit précédemment ; il bout environ 2° plus bas (128°). Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = -4,36$. Le *chlorure* lévogyre bout à 97—99°. Sa densité est 0,886 ; $\alpha_D = +1,16$. Le *bromure* bout à 117—120° ; $\alpha_D = +4,24$. L'*iodure* bout à + 134° ;

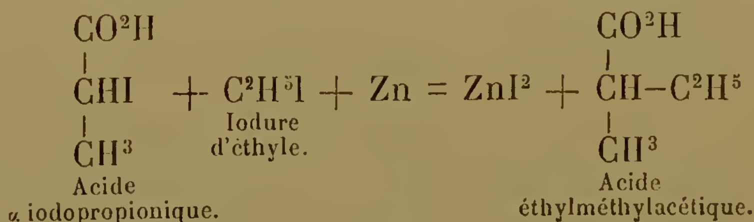
$\alpha_D = + 8,17$. Il est à remarquer que tous ces éthers, dérivés de l'alcool lévogyre, ont leur pouvoir rotatoire à droite; rappelons qu'un fait analogue se produit pour les acides tartriques; les sels de calcium ont un pouvoir rotatoire de signe différent de l'acide dont ils dérivent.

Lorsque l'on distille à plusieurs reprises l'alcool amylique actif sur le chlorure de calcium ou sur la soude, son pouvoir rotatoire disparaît. On arrive plus facilement au même résultat en traitant l'alcool amylique actif par le sodium, chauffant vers 200° l'amylate formé, et le décomposant ensuite par l'eau. Trois traitements par le sodium permettent d'obtenir un alcool entièrement inactif sur la lumière polarisée, et qui est une combinaison d'alcools droit et gauche. Les moisissures détruisent de préférence l'alcool gauche, et permettent d'obtenir ainsi de petites quantités d'un alcool dextrogyre, encore mélangé d'alcool inactif, car son pouvoir rotatoire n'était que 1°,7 (Lebel).

ACIDE VALÉRIQUE ACTIF

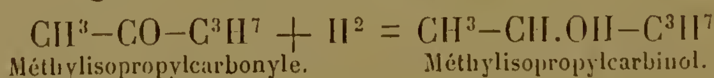


601. — Cet acide ou *acide éthylméthylacétique* est mal connu. On l'obtient en oxydant l'alcool amylique lévogyre. L'acide obtenu est dextrogyre. Il se distingue de l'acide valérique ordinaire en ce que son sel de baryum est incristallisable. On a obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle et du zinc sur l'acide iodopropionique, un acide inactif sur la lumière polarisée qui doit être un mélange des deux acides éthylméthylacétiques droit et gauche.



MÉTHYLISOPROPYLCARBINOL.

602. — On obtient cet alcool en hydrogénant son acétone au moyen de l'amalgame de sodium (Münch).



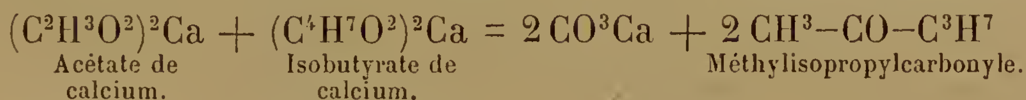
C'est un liquide incolore bouillant à 108°. Sa densité à 17° est 0,827. Il offre cette particularité de donner les éthers de l'alcool

tertiaire quand on le traite par les acides (Wischnegradsky). Ses éthers sont cependant connus; ils se forment par union directe de l'amylène ordinaire avec les acides (Würtz); mais de même, ces éthers ne reproduisent pas l'alcool secondaire, mais bien l'alcool tertiaire, quand on les saponifie.

L'éther chlorhydrique, ou *chlorhydrate d'amylène* (Würtz), bout à 90°. Sa densité à 0° est 0,883. Le *bromhydrate* bout à 110°, l'*iodhydrate* bout à 105°. Ces composés sont remarquables par la facilité avec laquelle ils se scindent en amylène et hydracides.

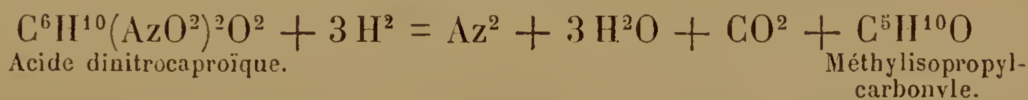
MÉTHYLISOPROPYLCARBONYLE $CH^3{-}CO{-}C^3H^7$

603. — Cette acétone prend naissance par distillation sèche d'un mélange d'acétate et d'isobutyrate de calcium (Münch),



$$\underset{\text{Acétate de calcium.}}{(C^2H^3O^2)^2Ca} + \underset{\text{Isobutyrate de calcium.}}{(C^4H^7O^2)^2Ca} = 2\,CO^3Ca + 2\,\underset{\text{Méthylisopropylcarbonyle.}}{CH^3{-}CO{-}C^3H^7}$$

ou par réduction de l'acide dinitrocaproïque (Kachler).



$$\underset{\text{Acide dinitrocaproïque.}}{C^6H^{10}(AzO^2)^2O^2} + 3\,H^2 = Az^2 + 3\,H^2O + CO^2 + \underset{\text{Méthylisopropylcarbonyle.}}{C^5H^{10}O}$$

C'est un liquide incolore, bouillant à 95°. Sa densité à 0° est 0,822. Elle se combine avec le bisulfite de sodium.

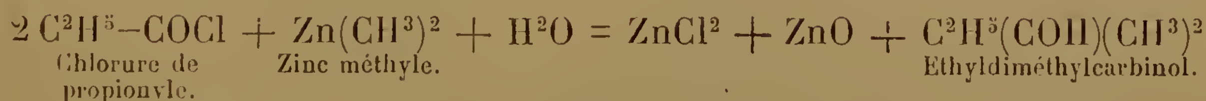
ÉTHYLDIMÉTHYLCARBINOL



$$\begin{array}{c} C^2H^5 \\ | \\ C.OH \\ / \quad \backslash \\ CH^3 \quad CH^3 \end{array}$$

604. — L'amylène ordinaire s'unit facilement avec les hydracides et l'acide sulfurique, et ces éthers donnent par saponification un alcool qui est l'alcool amylique tertiaire (Würtz).

On l'obtient également en traitant le zinc méthyle par le chlorure de propionyle (Popoff).



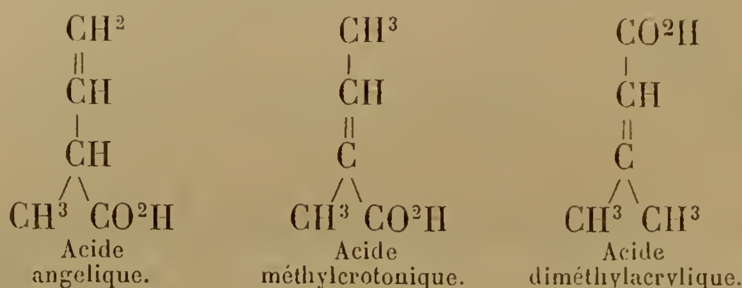
$$2\,\underset{\text{Chlorure de propionyle.}}{C^2H^5{-}COCl} + \underset{\text{Zinc méthyle.}}{Zn(CH^3)^2} + H^2O = ZnCl^2 + ZnO + \underset{\text{Ethyldiméthylcarbinol.}}{C^2H^5(COH)(CH^3)^2}$$

Pour le préparer, on fait tomber goutte à goutte l'amylène dans de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et refroidi. Une fois la combinaison effectuée, on étend rapidement avec de l'eau glacée, on sature par le carbonate de sodium. L'alcool vient se séparer à la surface. On le dessèche sur le carbonate de potassium et on le rectifie. C'est un liquide incolore, bouillant à 96°. Sa densité à 0° est 0,828. Il se prend par le froid en aiguilles fusibles

à — 21°. L'oxydation dédouble cet alcool en acides acétique et carbonique.

ACIDE ANGÉLIQUE $C^5H^8O^2$

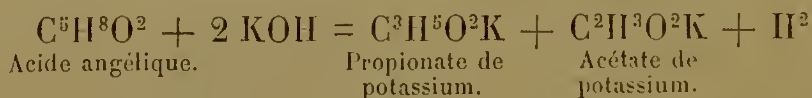
605. — Cet acide est un acide valérique non saturé. On lui connaît deux isomères, l'acide méthylcrotonique et l'acide diméthylacrylique :



L'acide angélique se trouve dans les racines de l'*angelica archangelica*. Il forme à l'état d'éthers butylique et amylique la majeure partie de l'essence de camomille romaine. Pour préparer l'acide angélique, on abandonne pendant 24 heures cette essence avec la potasse alcoolique, puis on distille dans un courant de vapeur d'eau, aussi longtemps qu'elle entraîne quelque chose. Le liquide non distillé est filtré et additionné d'acide sulfurique. Il se sépare une couche huileuse qui laisse déposer de gros cristaux d'acide angélique quand on la refroidit. Il est préférable, pour purifier l'acide angélique, de transformer cette couche huileuse en sels de calcium. On en fait une solution saturée à 10° et on la chauffe à 50°. L'angélate de calcium, peu soluble à cette température, se dépose (Fittig et Köbig).

L'acide angélique cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 45°, peu solubles dans l'eau froide. Il bout à 185°, mais se transforme partiellement en son isomère, l'acide méthylcrotonique. La transformation est totale quand on le chauffe dix heures au réfrigérant ascendant (Demarçay).

L'acide iodhydrique le transforme à 180° en acide valérique. La potasse en fusion le dédouble en acides acétique et propionique.



$$C^5H^8O^2 + 2\,KOH = C^3H^5O^2K + C^2H^3O^2K + H^2$$

Acide angélique. Propionate de potassium. Acétate de potassium.

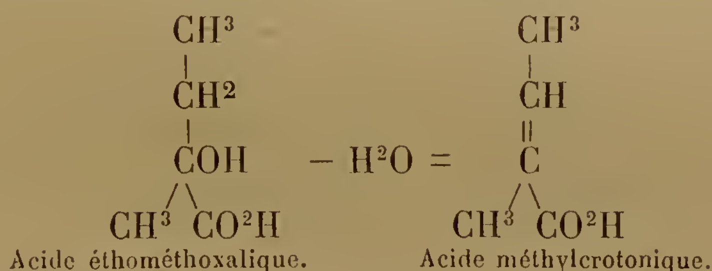
Le brome le convertit en acide dibromovalérique $C^5H^8Br^2O^2$, fusible à 76°.

ACIDE MÉTHYLCROTONIQUE

606. — Il existe entre les acides méthylcrotonique et angé-

lique les mêmes relations qu'entre le triméthyléthylène et l'isopropyléthylène, et de même que le dernier de ces hydrocarbures se transforme facilement en triméthyléthylène, de même l'acide méthylcrotonique prend naissance par transformation isomérique de l'acide angélique. Cette transformation a lieu par l'action de la chaleur seule et est complète quand on le chauffe deux heures à 300°, ou dix heures à 185°.

Il existe en petite quantité dans l'essence de camomille romaine et dans l'huile de *croton tiglium* (acide tiglique); on peut encore le préparer en chauffant l'acide éthométhoxalique avec de l'oxychlorure de phosphore, qui agit comme déshydratant

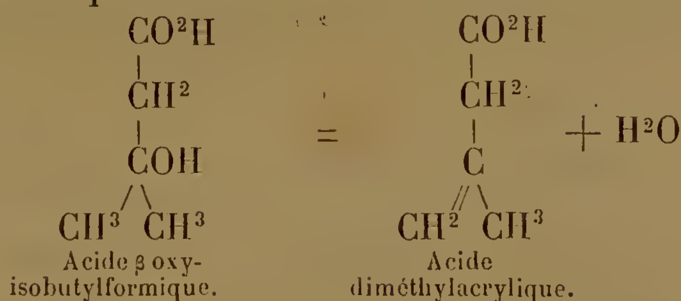


(Frankland et Duppa).

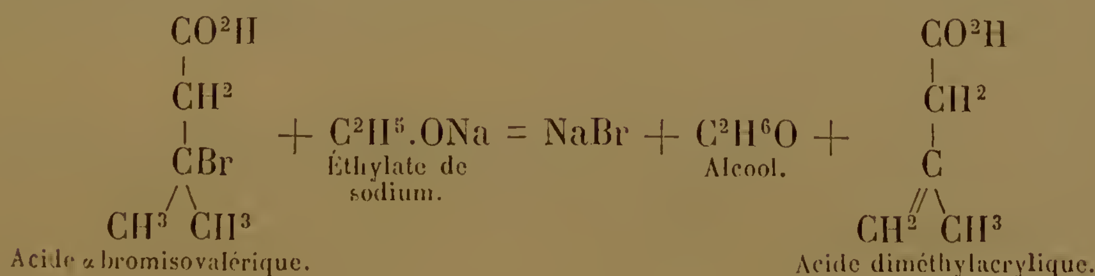
Il cristallise en tables tricliniques fusibles à 64°,5, bouillant à 199°. Il se dissout facilement dans l'eau chaude, moins bien dans l'eau froide. L'hydrogène naissant est sans action sur lui. L'acide iodhydrique s'y combine en donnant l'acide iodméthyléthylacétique.

ACIDE DIMÉTHYLACRYLIQUE

607. — Cet acide se forme pendant la distillation de l'acide β oxyisobutylformique



avec de l'acide sulfurique étendu. On l'obtient également en traitant l'acide α bromisovalérique par l'éthylate de sodium.

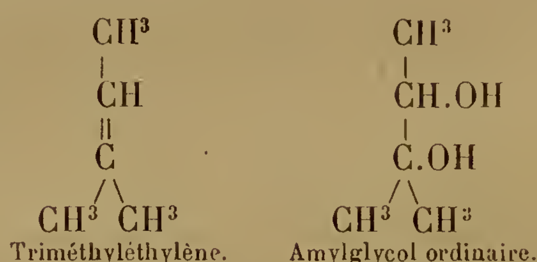


Il cristallise en petits prismes monocliniques solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond à 70° et se sublime en longues aiguilles à une température un peu plus élevée.

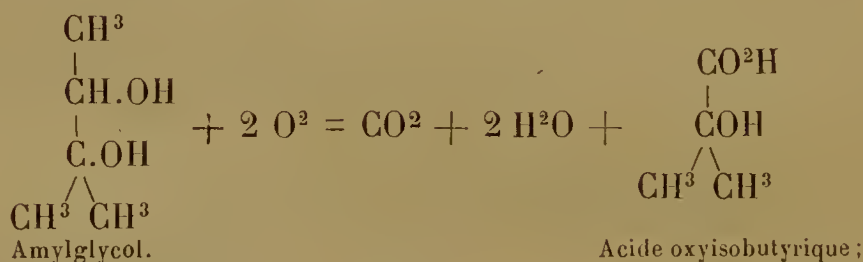


608. — On connaît deux amylglycols dérivés des amylènes par le procédé ordinaire, c'est-à-dire la transformation en bromures, puis en acétates, et enfin saponification de ceux-ci.

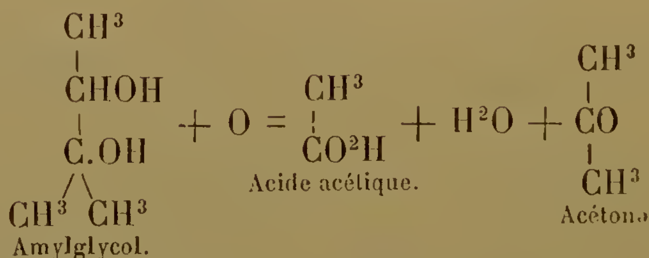
Celui que l'on dérive de l'amylène ordinaire ou triméthyléthylène aura donc pour formule :



Il sera donc secondaire et tertiaire. C'est un liquide épais, bouillant à 177°. Sa densité à 0° est 0,987 (Würtz). L'acide nitrique l'oxyde et le transforme en acide oxyisobutyrique



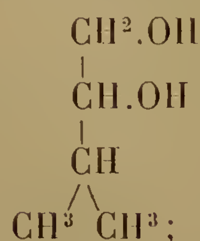
tandis que l'acide chromique le convertit en acétone et acide acétique.



Sa *chlorhydrine* $C^5H^{10}ClOH$ s'obtient par l'action directe de l'acide hypochloreux sur l'amylène, ou par celle de l'acide chlorhydrique sur l'amyglycol. Elle bout à 155°.

La *aibromhydrine* ou *bromure d'amylène* s'obtient par l'action directe du brome sur l'amylène. Elle bout à 170-180° en se décomposant partiellement.

L'isopropyléthylène fournit un glycol différent de celui-ci et qui a pour formule



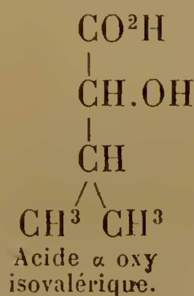
c'est un liquide épais, bouillant à 206°. Sa densité à 0° est 0,9987. L'acide nitrique le transforme en acide oxyvalérianique $C^5H^{10}O^3$.

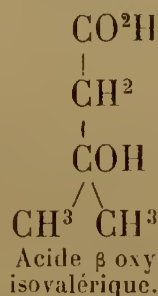
La dibromhydrine bout à 185-190° (Flavitzky).

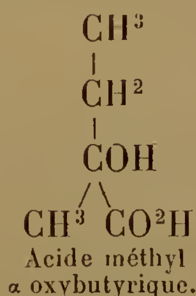
Reboul a décrit sous le nom de dihydrate de valérylène un composé probablement identique à l'amylglycol de Würtz.

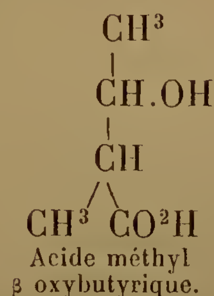
ACIDES OXYVALÉRIQUES $C^5H^{10}O^3$

609. — On connaît quatre acides oxyvalériques dont deux se rattachent à l'acide valérique ordinaire et deux à l'acide valérique actif.

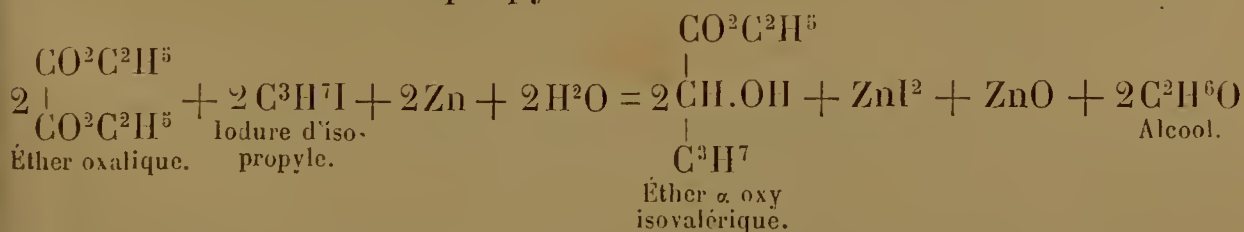

Acide α oxy isovalérique.


Acide β oxy isovalérique.


Acide méthyl α oxybutyrique.

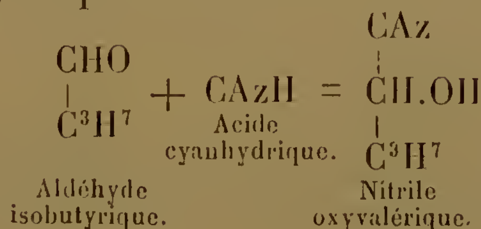

Acide méthyl β oxybutyrique.

L'*acide α oxyvalérique* a été obtenu par Fittig et Clark, en chauffant l'acide bromovalérianique avec de l'oxyde d'argent humide. On peut encore le préparer en traitant l'éther oxalique par le zinc et l'iodure d'isopropyle



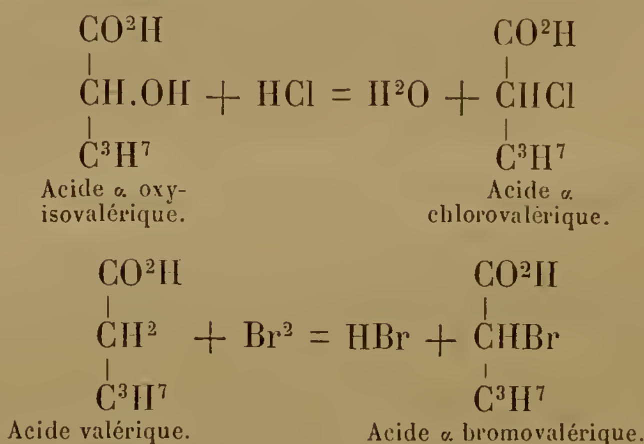
et saponifiant par la potasse l'éther formé (Markownikoff).

On obtient son nitrile en abandonnant l'aldéhyde isobutyrique avec l'acide cyanhydrique.



L'acide libre cristallise en tables rhombiques fusibles à 82°, se sublimant à 100°. Son sel de calcium $(C^5H^9O^3)^2Ca$ est incristallisable. Le sel de zinc se sépare en cristaux volumineux quand on précipite par le chlorure de zinc la solution aqueuse du sel de calcium. Son éther éthylique bout à 175°.

Les acides et les anhydrides acides réagissent sur ce composé en donnant les produits de substitution de l'acide valérique. Ces composés prennent encore naissance quand on fait réagir les halogènes sur l'acide valérique



$$\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CH.OH \\ | \\ C^3H^7 \end{matrix} + HCl = H^2O + \begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CHCl \\ | \\ C^3H^7 \end{matrix}$$

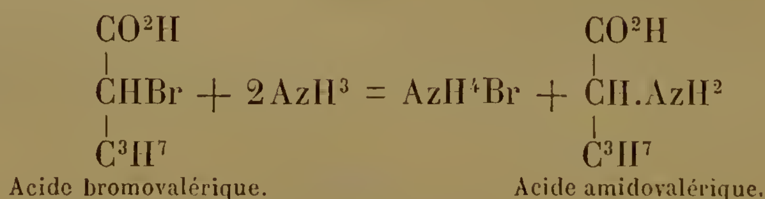
Acide α oxy-isovalérique. — Acide α chlorovalérique.

$$\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C^3H^7 \end{matrix} + Br^2 = HBr + \begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CHBr \\ | \\ C^3H^7 \end{matrix}$$

Acide valérique. — Acide α bromovalérique.

L'acide *monochlorovalérique* se décompose facilement à la distillation. L'acide bromé est plus stable ; il bout à 220 à 230°. Ses sels sont incristallisables. Son éther éthylique bout à 190 à 194°.

L'ammoniaque aqueuse le convertit en *acide amidovalérique* (Cahours).



$$\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CHBr \\ | \\ C^3H^7 \end{matrix} + 2AzH^3 = AzH^4Br + \begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CH.AzH^2 \\ | \\ C^3H^7 \end{matrix}$$

Acide bromovalérique. — Acide amidovalérique.

Cet acide a été découvert par Gorup Besanez, qui l'avait désigné sous le nom de *butalanine*, dans les produits de putréfaction du pancréas, où il accompagne la leucine. Il se produit également en petite quantité par l'hydratation des matières albuminoïdes (Schützenberger). Il cristallise en paillettes grasses au toucher, peu solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. Il se dissout aisément dans les bases et les acides étendus avec lesquels il forme des sels cristallisables.

On ne connaît pas l'aldéhyde oxyisovalérique, mais on connaît ses éthers, les aldéhydes valériques monochlorée et monobromée, qui prennent naissance par l'action du chlore ou du brome sur

l'aldéhyde valérique. L'aldéhyde monochlorovalérique C^5H^9OCl bout à 134—135°. Elle se combine avec les bisulfites alcalins.

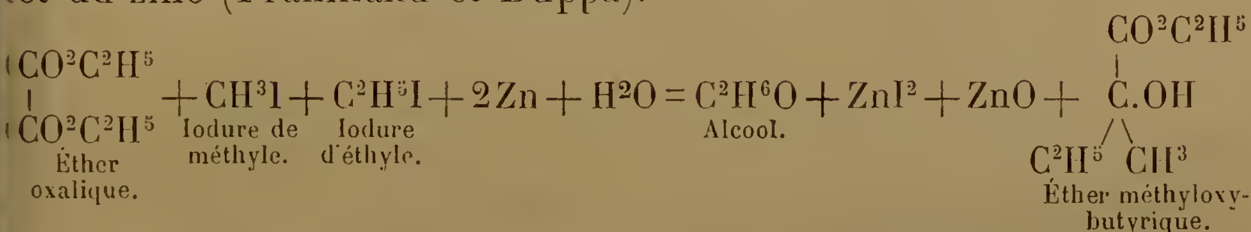
ACIDE β OXYISOVALÉRIQUE

610. — Cet acide, auquel on donne encore le nom d'acide β *oxyisobutylformique*, s'obtient en traitant l'acide valérique par le permanganate de potassium (Miller) ainsi que par l'oxydation du diméthylallylcarbinol (Saytzeff).

C'est un liquide sirupeux, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, non volatil avec la vapeur d'eau. Le *sel de baryum* cristallise en prismes facilement solubles dans l'eau. Le *sel d'argent* en aiguilles peu solubles; l'*éther éthylique*, préparé par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent, bout à 180°.

ACIDE MÉTHYL α OXYISOBUTYRIQUE

611. — L'éther de cet acide prend naissance quand on traite l'éther oxalique par un mélange d'iodures d'éthyle et de méthyle et du zinc (Frankland et Duppa).

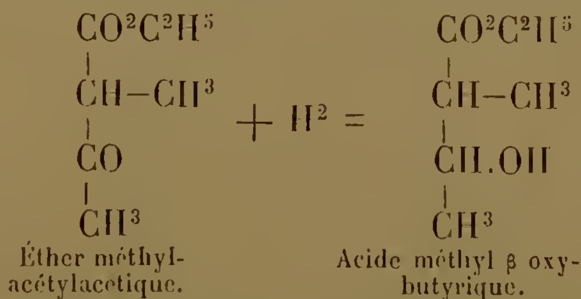


Il se produit également dans l'oxydation de l'acide valérique actif par le permanganate de potassium (Miller).

Il cristallise en aiguilles fusibles à 66°, se sublimant vers 90°, très soluble dans l'eau, l'alcol et l'éther. Il se convertit par perte d'eau en acide méthylcrotonique, quand on le chauffe pendant longtemps avec de l'acide sulfurique étendu.

ACIDE MÉTHYL β OXYBUTYRIQUE

612. — Son éther prend naissance quand on réduit au moyen de l'amalgame de sodium l'éther méthylacétylacétique.

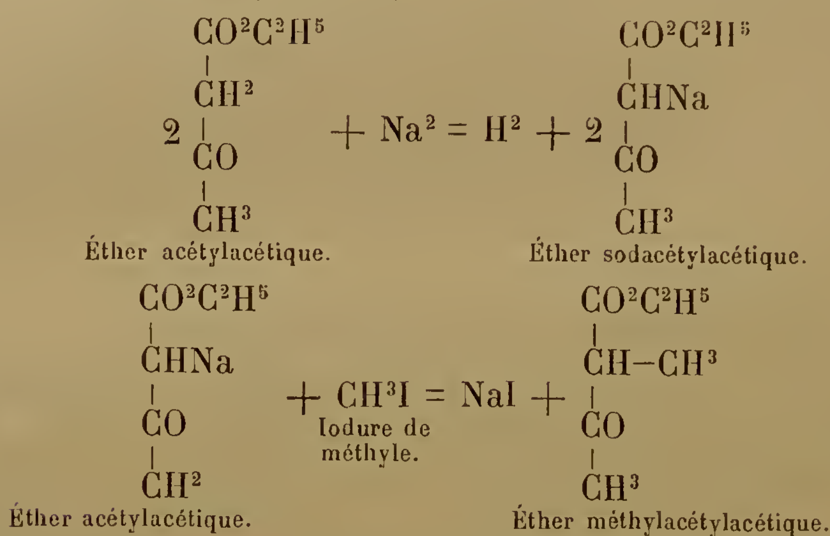


Il faut refroidir l'éther et ajouter par petites portions l'amalgame

de sodium en neutralisant de temps en temps par l'acide sulfurique.

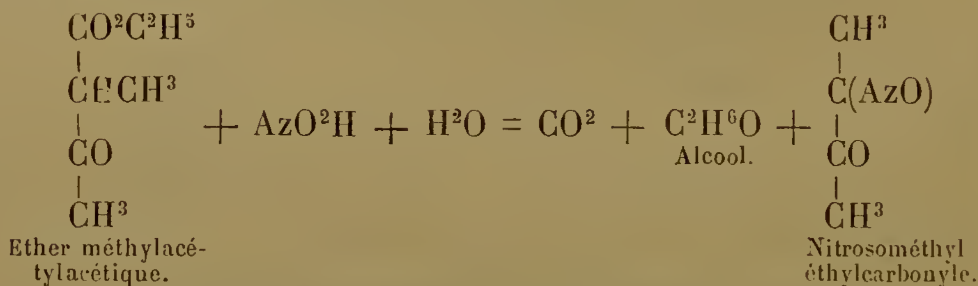
L'acide, obtenu par saponification de son éther, est un sirop jaunâtre, facilement soluble dans l'eau ; il perd de l'eau quand on le chauffe et donne de l'acide méthylcrotonique.

L'*éther méthylacétylacétique* s'obtient en dissolvant du sodium dans l'éther acétylacétique et chauffant le composé formé avec l'iodure de méthyle (Conrad).



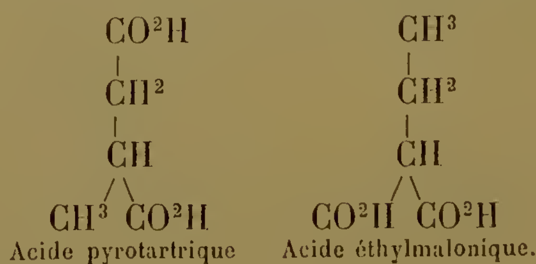
C'est un liquide incolore, bouillant à 187°. Sa densité à 6° est 1,009.

Le chlorure ferrique le colore en bleu foncé. L'acide nitreux le convertit en nitrosométhyl éthylcarbonyle.

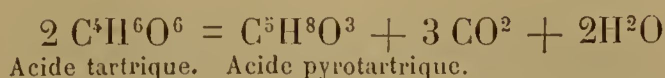


ACIDE PYROTARTRIQUE $C^5H^8O^4$

613. — Les deux acides bibasiques que la théorie indique comme devant dériver de l'éthyle isopropyle sont connus ; ce sont l'acide pyrotartrique et l'acide éthylmalonique :



L'acide pyrotartrique a été découvert par Guyton de Morveau, parmi les produits de distillation sèche de l'acide tartrique

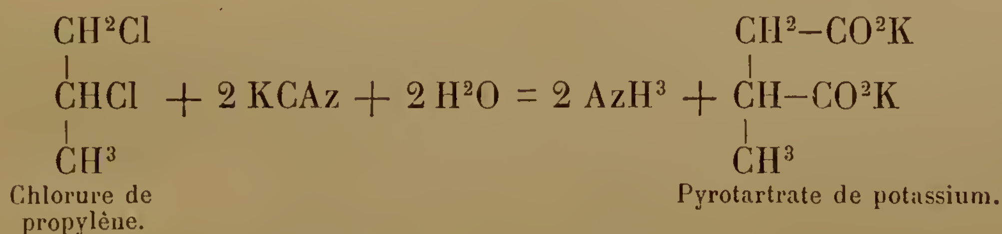


$$2\,C^4H^6O^6 = C^5H^8O^3 + 3\,CO^2 + 2H^2O$$

Acide tartrique. Acide pyrotartrique.

Voici comment il convient d'opérer. On chauffe pendant vingt minutes dans une capsule de porcelaine 400 grammes d'acide tartrique, en élevant la température jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des vapeurs acides. On y ajoute alors 400 grammes de pierre ponce ; on pulvérise au mortier de fonte la masse refroidie, puis on la distille lentement au bain de sable (la distillation doit durer huit à neuf heures). On ajoute au liquide distillé un égal volume d'eau, on filtre et on concentre au bain-marie. Il se dépose des cristaux que l'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool (Béchamp).

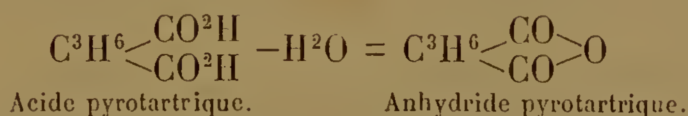
L'acide pyrotartrique se produit également quand on chauffe en tubes scellés l'acide pyruvique ou l'acide glycérique. Enfin le cyanure de propylène en donne quand on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique concentré (M. Simpson).



$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + 2\,KCAz + 2\,H^2O = 2\,AzH^3 + \begin{matrix} CH^2{-}CO^2K \\ | \\ CH{-}CO^2K \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Chlorure de propylène. Pyrotartrate de potassium.

L'acide pyrotartrique cristallise en prismes incolores très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond à 112° et bout vers 200° en se transformant partiellement en anhydride. On obtient plus facilement celui-ci en le distillant avec de l'anhydride phosphorique



$$C^3H^6 {<}^{CO^2H}_{CO^2H} - H^2O = C^3H^6 {<}^{CO}_{CO}{>} O$$

Acide pyrotartrique. Anhydride pyrotartrique.

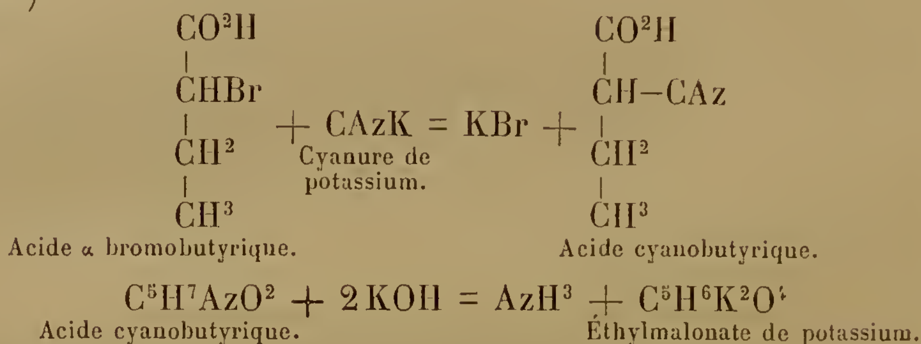
Celui-ci est une huile neutre, bouillant à 230°, que l'eau convertit peu à peu en acide pyrotartrique. Les alcools le transforment rapidement en éthers.

L'acide pyrotartrique est bibasique. Son *sel de potassium acide* $C^5H^7O^4K$, s'obtient en neutralisant l'acide pyrotartrique par le carbonate de potassium et ajoutant une quantité égale d'acide pyrotartrique. Il cristallise en prismes obliques incolores, inaltérables à l'air. Le *sel neutre* $C^5H^6O^4K^2,H^2O$ forme des lamelles feuilletées

déliquescentes. Le *sel de calcium* $C^5H^6O^4Ca, H^2O$ est assez soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. L'*éther pyrotartrique* $C^5H^6O^4(C^2H^5)^2$ bout à 218°.

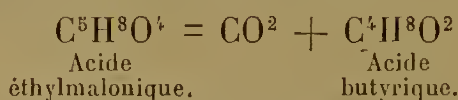
ACIDE ÉTHYLMALONIQUE

614. — L'acide α bromobutyrique, traité par le cyanure de potassium, fournit un acide cyanobutyrique qui donne avec la potasse le sel de potassium de l'acide éthylmalonique (Wislicenus et Urech).



On l'obtiendrait sans doute également en traitant par le cyanure de potassium le chlorure de propylidène, et saponifiant le nitrile formé par la potasse.

L'acide libre ressemble à l'acide pyrotartrique et fond comme lui à 111°. Il ne fournit pas d'anhydride par l'action de la chaleur, mais se décompose en acides butyrique et carbonique.

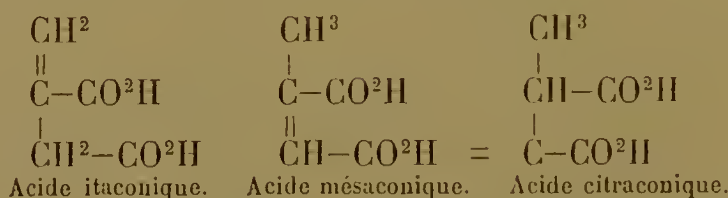


Le sel de zinc $C^5H^6O^4Zn, {}^3H^2O$, cristallise en tables hexagonales.

ACIDE ITACONIQUE $C^5H^6O^4$

615. — On connaît trois acides non saturés répondant à la formule $C^5H^6O^3$.

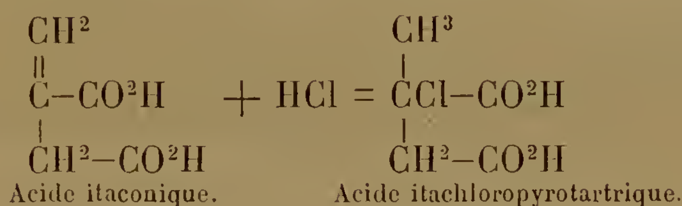
Tous trois correspondent à l'acide pyrotartrique. On se trouve donc en face d'une isomérie semblable à celle des acides maléique et fumarique. On attribue à ces acides les formules de constitution suivantes :



Quant aux acides correspondant à l'acide éthylmalonique, ils

ne sont pas connus avec certitude; on en a signalé deux, mais leur étude n'est pas suffisamment achevée pour que nous les décrivions.

L'acide itaconique se produit dans la distillation sèche de l'acide citrique (Baup), ou mieux lorsque l'on chauffe l'acide citrique avec de l'eau à 160°. On l'obtient plus pur en chauffant pendant six à huit heures l'anhydride citraconique avec de l'eau (Wilm). Il cristallise en octaèdres rhombiques fusibles à 161°, solubles dans 15 parties d'eau froide; il se décompose à la distillation en eau et anhydride citraconique. Il s'unit avec l'hydrogène naissant pour former l'acide pyrotartrique. Avec les hydracides, il fournit des composés isomériques avec les produits de substitution de l'acide pyrotartrique.

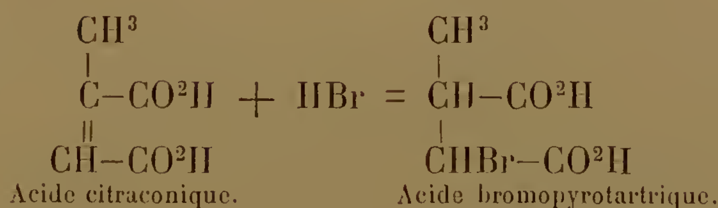


Acide itaconique. Acide itachloropyrotartrique.

ACIDE CITRACONIQUE

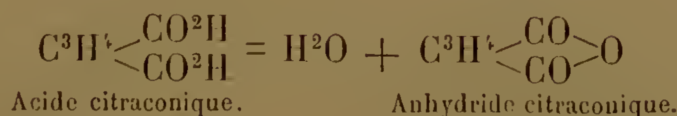
616. — L'acide citraconique a été découvert par Lassaigne. Il se produit en même temps que le précédent par la distillation sèche de l'acide citrique; mais, comme c'est surtout son anhydride qui prend naissance, il est bon de laisser quelque temps le liquide distillé au contact de l'eau (Wilm).

L'acide citraconique cristallise en feuilles quadratiques fusibles à 80°, très solubles dans l'eau. L'hydrogène naissant le convertit en acide pyrotartrique. Le brome et les acides haloïdes s'unissent à l'acide citraconique en donnant des composés identiques avec les produits de substitution de l'acide pyrotartrique.



Acide citraconique. Acide bromopyrotartrique.

Lorsque l'on distille l'acide citraconique, il perd une molécule d'eau et donne un anhydride.



Acide citraconique. Anhydride citraconique.

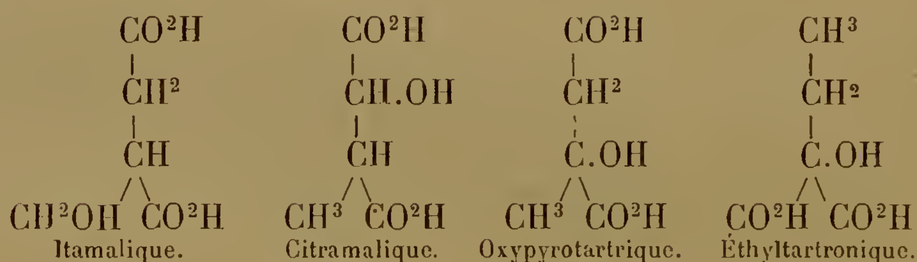
ACIDE MÉSACONIQUE

617. — L'acide mésaconique se produit lorsque l'on chauffe une solution étendue d'acide citraconique avec de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique concentré. Cet acide cristallise en fines aiguilles peu solubles dans l'eau, fusibles à 200°. Vers 250°, il se convertit en eau et anhydride citraconique.

L'hydrogène naissant le convertit en acide pyrotartrique. A froid, il ne se combine ni avec les hydracides ni avec le brome. A chaud, l'union a lieu, et donne des produits identiques à ceux de l'acide citraconique pour les produits d'addition avec les hydracides, tandis que ceux que donnent les halogènes sont différents, ce qui justifie les formules de constitution que nous avons adoptées pour ces composés.

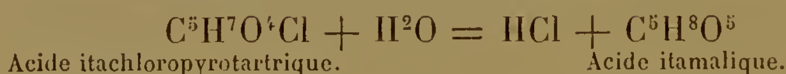
ACIDES OXYPYROTARTRIQUES $C^5H^8O^5$

618. — On connaît quatre acides oxypyrotartriques, dont trois dérivent de l'acide pyrotartrique et un de l'acide éthylmalonique ; ce sont les acides



Nous serons brefs sur ces divers composés.

L'acide *itamalique*, se forme en chauffant l'acide itachloropyrotartrique avec l'eau.

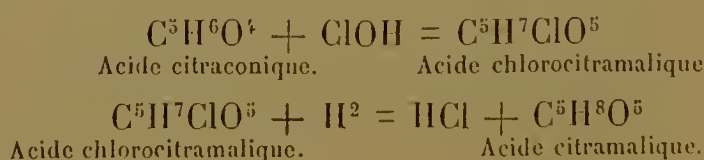


$$C^5H^7O^4Cl + H^2O = HCl + C^5H^8O^5$$

Acide itachloropyrotartrique. Acide itamalique.

Il cristallise en longues aiguilles blanches fusibles à 60-65° ; il se décompose à une température plus élevée.

L'acide *citramalique* prend naissance lorsque l'on traite l'acide citraconique par l'acide hypochloreux, et que l'on réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique l'acide chlorocitramalique ainsi formé.



$$C^5H^6O^4 + ClOH = C^5H^7ClO^5$$

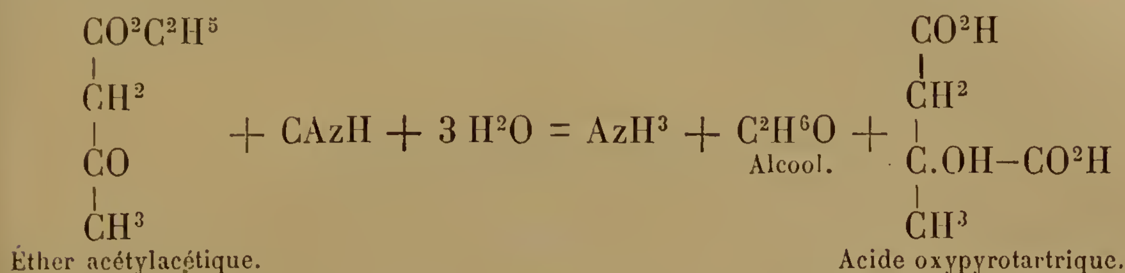
Acide citraconique. Acide chlorocitramalique

$$C^5H^7ClO^5 + H^2 = HCl + C^5H^8O^5$$

Acide chlorocitramalique. Acide citramalique.

Il cristallise en beaux cristaux fusibles à 119°, se décomposant à 130° en eau et acide citraconique.

L'*acide oxypyrotartrique* s'obtient en fixant l'acide cyanhydrique sur l'éther acétylacétique et saponifiant le nitrile formé (Demarçay).

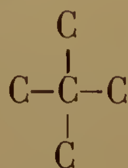


Il cristallise en fines aiguilles fusibles à 108°. L'eau de baryte le décompose en acide carbonique et acide acétonique.

Enfin l'acide *éthyltartronique* se forme quand on chauffe avec l'eau de baryte l'acide chloréthylmalonique (Conrad). Il cristallise difficilement en prismes fusibles à 98°, qui se dédoublent à 180° en acide carbonique et acide α oxybutyrique.

TÉTRAMÉTHYLMÉTHANE

619. — Nous avons vu que certains composés à cinq atomes de carbone renfermaient le noyau.

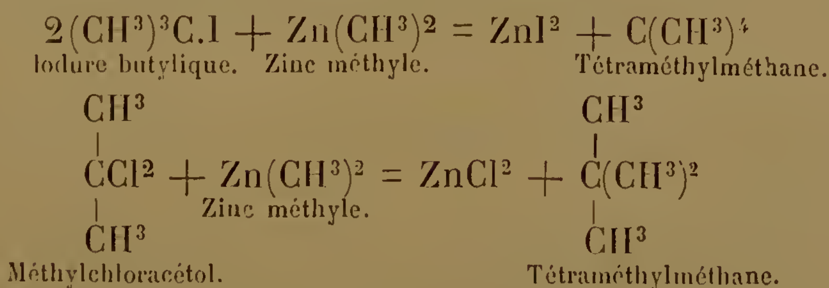


La symétrie de ce noyau peut nous faire prévoir que ces composés seront peu nombreux. Il ne saurait en effet exister de dérivés non saturés ni d'alcools secondaires ou tertiaires, ni par conséquent d'acétones.

L'hydrocarbure qui s'y rattache est le tétraméthylméthane.



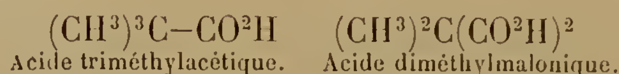
On peut l'obtenir au moyen de l'iodure butylique tertiaire ou du méthylchloracétol et du zinc méthyle.



C'est un liquide incolore, bouillant à 9°,5 se prenant à —20° en une masse cristalline

ACIDE TRIMÉTHYLACÉTIQUE $(CH^3)^3C - CO^2H$

620. — On ne connaît pas les alcools et les aldéhydes qui correspondent au tétraméthylméthane ; en revanche, on connaît deux acides qui s'y rattachent : l'acide triméthylacétique et l'acide diméthylmalonique

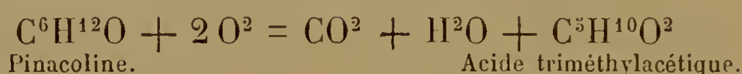


$$(CH^3)^3C{-}CO^2H \qquad (CH^3)^2C(CO^2H)^2$$

Acide triméthylacétique. Acide diméthylmalonique.

Bouttlerow a obtenu l'acide triméthylacétique en mélangeant l'iodure butylique tertiaire avec un peu plus que son poids de cyanure double de potassium et de mercure pulvérisé et du sable bien sec. Au bout de deux jours, on ajoute de l'acide chlorhydrique fumant et on chauffe quelques heures à 100°, puis on distille le produit de la réaction.

MM. Friedel et Silva l'ont obtenu dans l'oxydation de la pinacoline par l'acide chromique et lui avaient donné le nom d'acide *pivalique*.



$$C^6H^{12}O + 2\,O^2 = CO^2 + H^2O + C^5H^{10}O^2$$

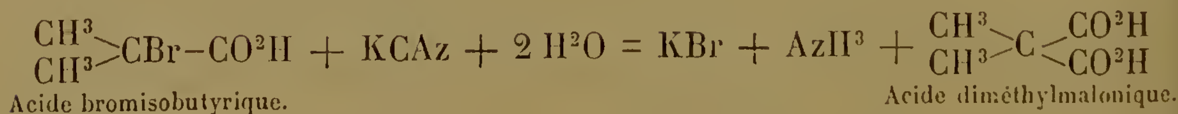
Pinacoline. Acide triméthylacétique.

L'acide triméthylacétique forme une masse cristalline fusible à 35°,5, bouillant à 163°,8. Sa densité à 50° est 0,905.

Le sel de baryum $(C^5H^9O^2)^2Ba, 5H^2O$ cristallise en aiguilles groupées qui s'effleurissent à l'air. L'éther éthylique bout à 118°,5. Le *chlorure* C^5H^9OCl bout à 105—106°, l'eau le décompose. L'anhydride $(C^5H^9O)^2O$ bout à 190°. Le *triméthylacétamide* $C^5H^9OAzH^2$ forme de petites aiguilles très solubles dans l'eau chaude.

ACIDE DIMÉTHYLMALONIQUE $C(CH^3)^2(CO^2H)^2$

621. — L'acide bromisobütyrique réagit sur le cyanure de potassium en donnant un nitrile que l'acide chlorhydrique concentré décompose avec formation d'acide diméthylmalonique (Markownikoff).



$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}CBr{-}CO^2H + KCAz + 2\,H^2O = KBr + AzH^3 + \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}$$

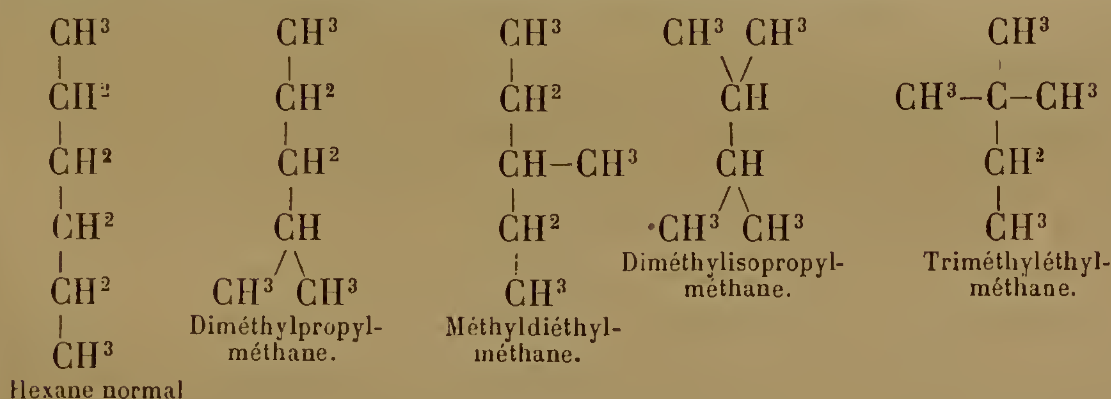
Acide bromisobutyrique. Acide diméthylmalonique.

Il cristallise en prismes qui se subliment dès 120°. Il se décompose à 170°, en acides carbonique et isobutyrique. Il est assez soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

CHAPITRE IV

COMPOSÉS RENFERMANT 6 ATOMES DE CARBONE

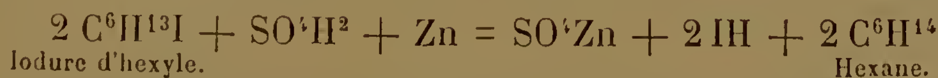
622. — Les composés à six atomes de carbone peuvent se rattacher à cinq hydrocarbures différents qui sont :



Le nombre de ces composés est très grand, et tous n'ont pas une constitution établie d'une façon irréprochable ; nous décrirons ces composés à côté des hydrocarbures dont ils dérivent. Nous ferons cependant exception pour un certain nombre d'hydrates de carbone dont la constitution est trop mal connue pour que l'on puisse les rattacher à l'un de ces hydrocarbures. Nous les décrirons tous ensemble à la fin de ce chapitre

HEXANE NORMAL.

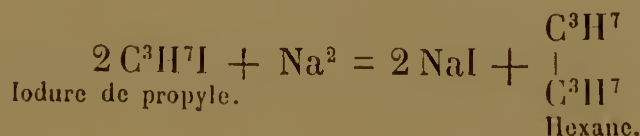
623. — L'hexane normal se rencontre dans le pétrole. Il constitue la majeure partie de la *gazoline* et peut en être retiré par fractionnement. On peut l'obtenir par synthèse en traitant l'iodure d'hexyle normal (dérivé de la mannite) par le zinc et l'acide sulfurique (Erlenmeyer)



$$2\,C^6H^{13}I + SO^4H^2 + Zn = SO^4Zn + 2\,IH + 2\,C^6H^{14}$$

Iodure d'hexyle. — Hexane.

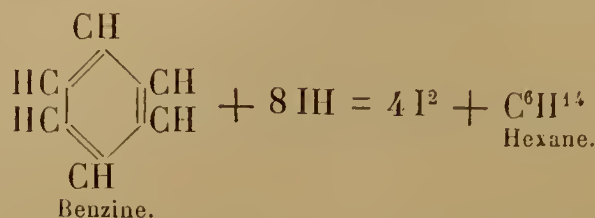
ou bien en traitant l'iodure de propyle par le sodium.



$$2\,C^3H^7I + Na^2 = 2\,NaI + \begin{matrix} C^3H^7 \\ | \\ C^3H^7 \end{matrix}$$

Iodure de propyle. — Hexane.

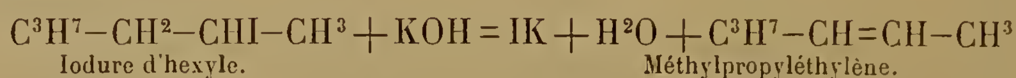
Cet hexane se forme encore lorsqu'on chauffe la benzine à 280° avec de l'acide iodhydrique concentré (Berthelot).



C'est un liquide incolore, bouillant à 68°,4. Sa densité à 17° est 0,663.

HEXYLÈNES.

624. — Le *méthylpropyléthylène* se produit lorsqu'on traite l'iodure d'hexyle secondaire dérivé de la mannite par la potasse alcoolique



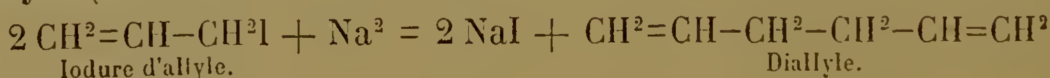
C'est un liquide incolore bouillant à 67°. Sa densité à 0° est 0°, 6997. Il se combine à la température ordinaire avec les acides chlorhydrique et iodhydrique en régénérant les chlorure et iodure d'hexyle secondaires. L'acide sulfurique étendu d'un tiers d'eau l'absorbe, et cette solution étendue d'eau fournit l'alcool normal secondaire. L'acide chromique convertit le méthylpropyléthylène en un mélange d'acides acétique et butyrique normal.

Cet hydrocarbure s'unit avec le brome en donnant un bromure $C^6H^{12}Br^2$, bouillant à 195-197°, que la potasse alcoolique convertit en hexylène monobromé $C^6H^{11}Br$ bouillant à 138-141°.

Le *butyléthylène* $CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH=CH^2$, isomérique avec le précédent, s'obtient en traitant de même l'iodure d'hexyle primaire par la potasse alcoolique. Il se combine avec l'acide chlorhydrique en reproduisant le chlorure d'hexyle secondaire.



625. — Le sodium réagit sur l'iodure d'allyle en donnant du diallyle (Berthelot et de Luca).



Pour le préparer, on chauffe au bain d'huile l'iodure d'allyle avec un alliage de 2 parties d'étain et de 1 partie de sodium, puis on distille. Le produit est rectifié sur le sodium.

Le diallyle est un liquide bouillant à 58-59°. Sa densité à 17°

est 0,6872. L'acide sulfurique concentré le convertit en polymères dont le plus abondant bout à 205-215°. Il se forme en même temps de l'oxyde de diallyle $C^6H^{12}O$, bouillant à 93°. Le diallyle donne avec le brome un *tétrabromure* $C^6H^{12}Br^4$ fondant à 63°, ayant l'aspect du camphre.

L'hexylène bromé réagit sur la potasse alcoolique en donnant des isomères du diallyle auxquels on attribue les formules :



$CH{\equiv}C{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^3$ $\quad$ $CH^3{-}C{\equiv}C{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^3$

Hexoylène.

Le premier bout à 80° (Caventou) et forme un di et un tétrabromure huileux.

Le second bout à 80-83° (Hecht). Il donne facilement un dibromure, tandis qu'il est difficile d'obtenir le tétrabromure. Il ne précipite ni le chlorure cuivreux ni le nitrate d'argent en solutions ammoniacales. L'acide chromique le convertit en un mélange d'acides acétique et butyrique normal.

ALCOOL HEXYLIQUE PRIMAIRE $C^6H^{13}OH$

626. — L'hexane normal traité à froid par le chlore, fournit, entre autres composés, un dérivé monochloré, bouillant à 126°, que l'on peut saponifier et transformer en alcool hexylique primaire (Pelouze et Cahours). Cet alcool est également contenu dans l'essence d'*Heracleum spondylium* à l'état d'éther butyrique (Franchimont et Zincke) et peut en être retiré par saponification au moyen de la potasse.

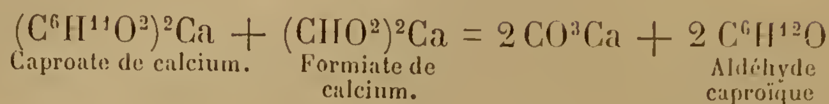
C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, peu soluble dans l'eau. Il bout à 157-158°. Sa densité à 23° est 0,819. Il donne à l'oxydation l'acide caproïque bouillant à 201-204°.

Le *chlorure d'hexyle* $C^6H^{13}Cl$, se forme en même temps que le chlorure secondaire dans l'action du chlore sur l'hexane du pétrole (Schorlemmer). On peut également l'obtenir en traitant l'alcool hexylique par l'acide chlorhydrique. Il bout à 135°. L'*iodure* se prépare en faisant bouillir l'alcool avec de l'iode et du phosphore. Il bout à 179°5. Sa densité à 17° est 1,411. Le *butyrate* forme, avec le butyrate d'octyle, l'essence d'*Heracleum*. Il bout à 201-206° (Franchimont et Zincke).

ALDÉHYDE CAPROIQUE $C^6H^{12}O$

627. — L'aldéhyde caproïque prendrait naissance par oxydation de l'alcool hexylique normal. Lieben et Janecek l'ont obtenue

par distillation sèche d'un mélange de 10 parties de caproate de calcium avec 7 parties de formiate.



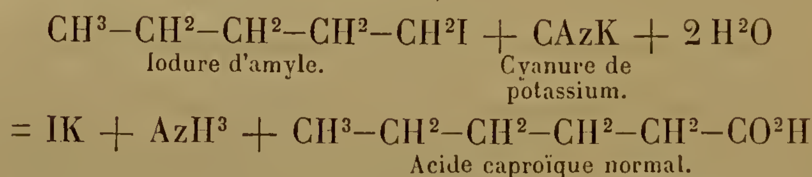
$$(C^6H^{11}O^2)^2Ca + (CHO^2)^2Ca = 2\,CO^3Ca + 2\,C^6H^{12}O$$

Caproate de calcium. Formiate de calcium. Aldéhyde caproïque

C'est un liquide incolore, bouillant à 127°9. Sa densité à 0° est 0,849. Elle s'oxyde très facilement au contact de l'air.

ACIDE CAPROIQUE $C^6H^{12}O^2$

628. — L'acide caproïque normal se forme quand on fait fermenter du sucre avec du fromage pourri. C'est un produit accessoire de la fermentation butyrique, et on le prépare en fractionnant l'acide butyrique du commerce, et lavant à l'eau les portions qui bouillent au-dessus de 180° pour enlever les dernières traces d'acide butyrique (Lieben). On peut également le préparer en saponifiant par la potasse son nitrile, le cyanure d'amyle normal (Lieben et Rossi).



$$CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2I + CAzK + 2\,H^2O$$

Iodure d'amyle. Cyanure de potassium.

$$= IK + AzH^3 + CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}CO^2H$$

Acide caproïque normal.

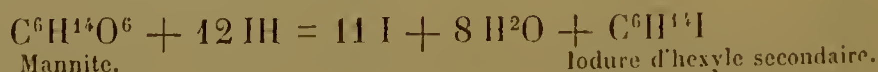
Enfin il se forme par oxydation de l'alcool hexylique normal.

C'est un liquide huileux, d'odeur désagréable, bouillant à 205°, se prenant à —18° en une masse cristalline fusible à —1°. Sa densité à 0° est 0,9438. Il est insoluble dans l'eau. L'ébullition avec l'acide azotique concentré le dédouble en acides acétique et succinique.

Son *sel de calcium* $(C^6H^{11}O^2)^2Ca,H^2O$ est peu soluble dans l'eau; son *sel cuivrique* est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Son *éther éthylique*, obtenu en saturant de gaz chlorhydrique une solution alcoolique de l'acide et chauffant à 100°, bout à 167°. Sa densité à 0° est 0,889. L'*éther octylique normal* $C^6H^{11}O^2C^8H^{17}$ existe en petite quantité dans l'essence d'*Heracleum*. Il bout à 268-271°.

MÉTHYLBUTYLCARBINOL $CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}CH(OH){-}CH^3$

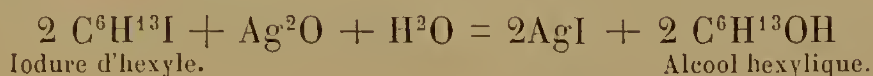
629. — Le chlorure de cet alcool se forme en même temps que le chlorure primaire, quand on traite l'hexane normal par le chlore (Schorlemmer). Son iodure prend naissance quand on chauffe au réfrigérant ascendant la mannite avec l'acide iodhydrique (Wanklin et Erlenmeyer).



$$C^6H^{14}O^6 + 12\,HI = 11\,I + 8\,H^2O + C^6H^{13}I$$

Mannite. Iodure d'hexyle secondaire.

Il faut employer environ 10 fois le poids de la mannite en acide iodhydrique aqueux bouillant à 126°. Le produit de la distillation forme deux couches. L'inférieure, fortement colorée, est redistillée dans un courant de vapeur d'eau, puis traitée par l'oxyde d'argent humide.



$$2\,C^6H^{13}I + Ag^2O + H^2O = 2AgI + 2\,C^6H^{13}OH$$

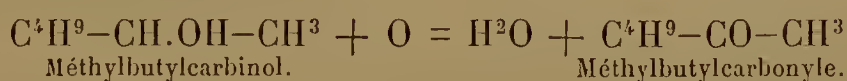
Iodure d'hexyle. Alcool hexylique.

Le même alcool hexylique se produit en petite quantité, lorsque l'on réduit le glucose par l'amalgame de sodium (G. Bouchardat). Il s'en forme encore lorsque l'on fait absorber le butyléthylène par l'acide sulfurique, et que l'on précipite par l'eau.

Cet alcool est un liquide incolore, bouillant à 137°. Sa densité à 0° est 0,8227. A l'oxydation, il donne le butylméthylcarbonyle, puis se scinde en un mélange d'acides acétique et butyrique. Son *chlorure* s'obtient par l'action directe du chlore sur l'hexane du pétrole. Il bout à 125—126° (Schorlemmer). *L'iodure* dont nous avons décrit la préparation en parlant de la mannite, bout à 167°.

MÉTHYLBUTYLCARBONYLE.

630. — Cette acétone se forme par oxydation de l'alcool précédent (Erlenmeyer).



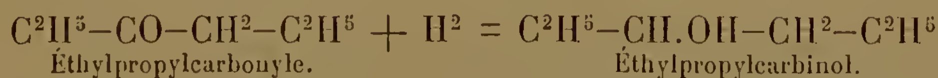
$$C^4H^9{-}CH.OH{-}CH^3 + O = H^2O + C^4H^9{-}CO{-}CH^3$$

Méthylbutylcarbinol. Méthylbutylcarbonyle.

C'est un liquide d'odeur aromatique et pénétrante, bouillant à 117°. Sa densité à 0° est 0,8298. Elle se dissout dans 100 p. d'eau. Avec le bisulfite de sodium elle fournit une masse cristalline que l'eau chaude décompose déjà en régénérant acétone. Ellene s'oxyde pas à l'air et ne réduit pas le nitrate d'argent.

ÉTHYLPROPYLCARBINOL $C^2H^5{-}CHOH{-}CH^2{-}C^2H^5$

631. — L'hydrogénation de l'éthylpropylcarbonyle fournit l'alcool correspondant.



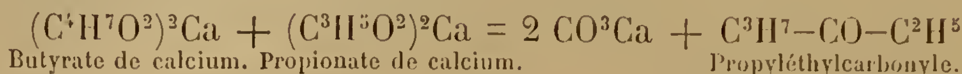
$$C^2H^5{-}CO{-}CH^2{-}C^2H^5 + H^2 = C^2H^5{-}CH.OH{-}CH^2{-}C^2H^5$$

Éthylpropylcarbonyle. Éthylpropylcarbinol.

C'est un liquide incolore, soluble dans 200 fois son poids d'eau; il bout à 134-135°. Sa densité à 0° est 0,8343. Son *iodure* bout à 164—166°, son acétate à 149—151° (Œschner de Coninck).

L'acétone correspondante a été découverte par M. Friedel parmi

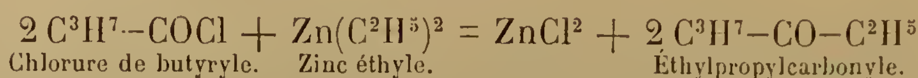
les produits de distillation sèche du butyrate de calcium. On l'obtient en quantité plus grande en distillant un mélange de butyrate et de propionate de calcium



$$(C^4H^7O^2)^2Ca + (C^3H^5O^2)^2Ca = 2\,CO^3Ca + C^3H^7{-}CO{-}C^2H^5$$

Butyrate de calcium. Propionate de calcium. Propyléthylcarbonyle.

enfin, on peut la préparer en faisant réagir le zinc éthyle sur le chlorure de butyryle (Popoff).



$$2\,C^3H^7{-}COCl + Zn(C^2H^5)^2 = ZnCl^2 + 2\,C^3H^7{-}CO{-}C^2H^5$$

Chlorure de butyryle. Zinc éthyle. Éthylpropylcarbonyle.

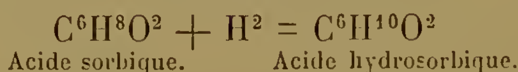
C'est un liquide incolore, bouillant à 122—124°. Sa densité à 0° est 0,833. Les oxydants le transforment en acide propionique. Il ne se combine pas avec le bisulfite de sodium.

ACIDE HYDROSORBIQUE $C^6H^{10}O^2$

632. — A l'acide caproïque correspondent des acides non saturés les acides hydrosorbique et sorbique.

L'acide sorbique $C^6H^8O^2$ se rencontre dans les baies de sorbier non mûres (Hofmann). Pour le préparer, on neutralise par un petit excès d'acide sulfurique les eaux mères qui ont laissé déposer le malate de calcium (voir, pour le commencement de l'opération § 549, puis on distille. Le liquide distillé est saturé par le carbonate de sodium et concentré ; l'addition d'acide sulfurique en précipite une huile que l'on purifie par distillation. Cette huile forme l'*acide parasorbique*, liquide incolore bouillant à 221°, et qui se convertit en acide sorbique quand on le chauffe à 100° avec l'acide chlorhydrique.

L'*acide sorbique* est solide, sans odeur ; il fond à 134°,5 et bout vers 225° en se décomposant partiellement. L'amalgame de sodium le convertit facilement en acide hydrosorbique (Fittig).



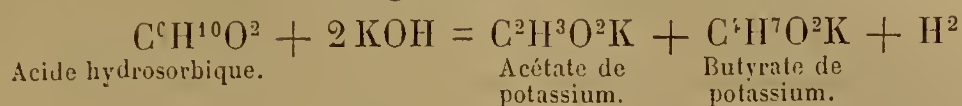
$$C^6H^8O^2 + H^2 = C^6H^{10}O^2$$

Acide sorbique. Acide hydrosorbique.

Le brome donne un mélange de dibromure $C^6H^8O^2Br$ fusible à 94—95° et d'un tétrabromure $C^6H^8O^2Br^4$ fusible à 178°.

L'acide hydrosorbique $C^6H^{10}O^2$, dont nous avons indiqué plus haut la préparation, est un liquide incolore, d'une odeur désagréable, peu soluble dans l'eau, bouillant à 201°. Il fixe deux atomes de brome et donne un dibromure non volatil sans décomposi-

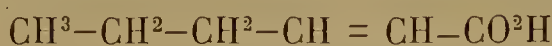
tion. La potasse en fusion attaque l'acide hydrosorbique et le transforme en un mélange d'acétate et de butyrate.



$$C^6H^{10}O^2 + 2\,KOH = C^2H^3O^2K + C^4H^7O^2K + H^2$$

Acide hydrosorbique. Acétate de potassium. Butyrate de potassium.

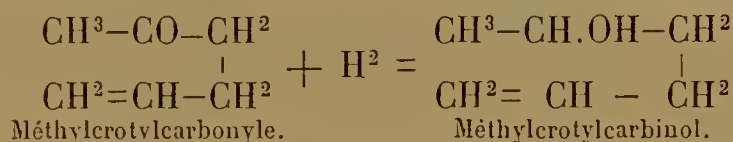
ce qui tendrait à faire admettre pour cet acide la formule :



$$CH^3-CH^2-CH^2-CH = CH-CO^2H$$

ALCOOLS HEXYLIQUES NON SATURÉS.

633. — On connaît deux alcools hexyliques non saturés, correspondant aux alcools normaux. Ce sont le méthycrotonylcarbinol et l'hydrate de diallyle. Le méthycrotonylcarbinol se forme quand on hydrogène son aldéhyde par l'amalgame de sodium.

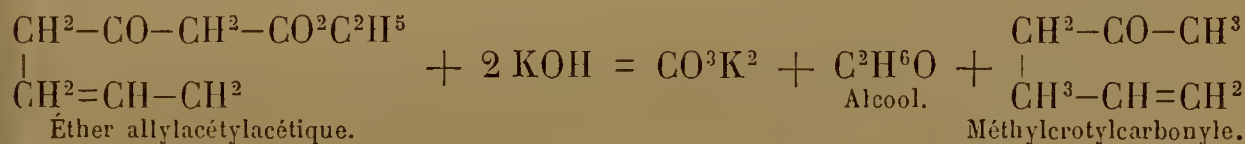


$$\begin{matrix} CH^3-CO-CH^2 \\ | \\ CH^2=CH-CH^2 \end{matrix} + H^2 = \begin{matrix} CH^3-CH.OH-CH^2 \\ | \\ CH^2= CH - CH^2 \end{matrix}$$

Méthylcrotylcarbonyle. Méthylcrotylcarbinol.

C'est un liquide incolore, bouillant à 138—139°. Sa densité à 16°,2 est 0,842. Il est peu soluble dans l'eau. Il s'unit directement au brome, avec lequel il forme un bibromure très instable.

Le *méthylcrotylcarbonyle* (*allylacétone*) s'obtient en chauffant avec de la potasse alcoolique l'éther allylacétylacétique, obtenu en faisant réagir l'iodure d'allyle sur l'éther sodacétylacétique (Zeidler).

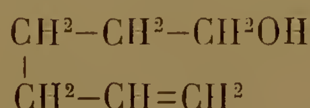


$$\begin{matrix} CH^2-CO-CH^2-CO^2C^2H^5 \\ | \\ CH^2=CH-CH^2 \end{matrix} + 2\,KOH = CO^3K^2 + C^2H^6O + \begin{matrix} CH^2-CO-CH^3 \\ | \\ CH^3-CH=CH^2 \end{matrix}$$

Éther allylacétylacétique. Alcool. Méthylcrotylcarbonyle.

C'est un liquide d'odeur désagréable, bouillant à 128—130°. Sa densité à 27° est 0,834. Il donne avec le bisulfite de sodium une combinaison amorphe, facilement soluble dans l'eau. Le perchlorure de phosphore le convertit en un mélange de deux chlorures $C^6H^{10}Cl^2$ et C^6H^9Cl.

L'*hydrate de diallyle* est peut-être identique au précédent ; sinon sa formule de constitution ne peut être que



$$\begin{matrix} CH^2-CH^2-CH^2OH \\ | \\ CH^2-CH=CH^2 \end{matrix}$$

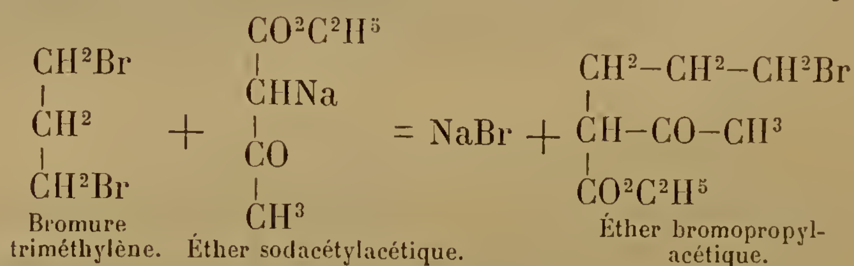
On l'obtient en faisant réagir l'oxyde d'argent sur l'iodhydrate de diallyle (Würtz). C'est un liquide insoluble dans l'eau, bouillant à 140°. Sa densité à 0° est 0,8604. Il se forme en même temps une

certaine quantité de son éther, l'*oxyde de diallyle* $(C^6H^{11})^2O$, bouillant à 180°. L'*iodure* $C^6H^{10}.HI$, s'obtient par union directe du diallyle avec l'acide iodhydrique concentré. C'est un liquide instable, se colorant rapidement à la lumière. Il bout à 164—165°.

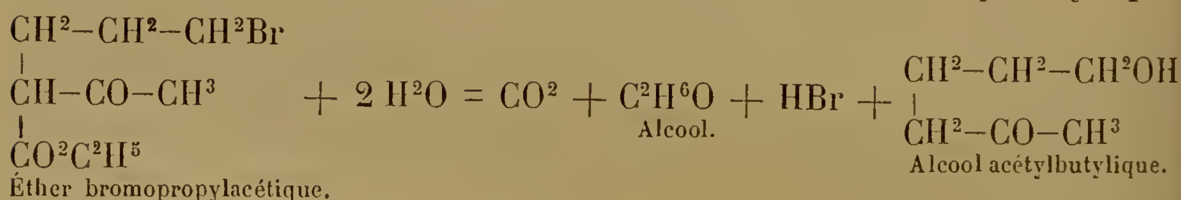
GLYCOLS HEXYLÉNIQUES.

634. — La théorie prévoit l'existence de neuf glycols hexyléniques normaux. Trois seulement ont été isolés ; mais on connaît certains acides ou acétones qui se rattachent aux autres.

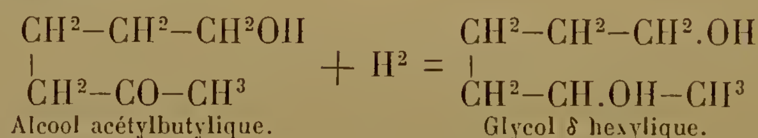
Un seul est primaire, c'est le δ *hexylène glycol*. On l'obtient en traitant le bromure de triméthylène par l'éther sodacétylacétique.



L'ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré décompose l'éther bromopropylacétique et fournit l'alcool acétylbutylique



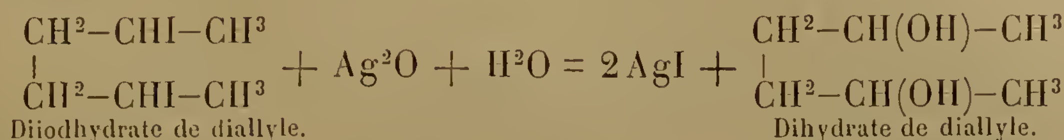
et enfin celui-ci fournit le glycol hexylique par l'action de l'hydrogène naissant (Lipp).



Ce glycol est un liquide épais, bouillant à 234—235°, soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther. Sa densité à 0° est 0,9809. Il perd de l'eau quand on le chauffe avec l'acide sulfurique et donne l'*oxyde d'hexylène* $C^6H^{12}O$, liquide très mobile, peu soluble dans l'eau, bouillant à 103—104°. L'acide chlorhydrique concentré le transforme en un mélange d'éthers mono et dichlorhydrique.

L'*alcool acétylbutylique* dont nous avons indiqué plus haut la préparation est l'acétone du glycol δ hexylique. C'est un liquide incolore, d'odeur camphrée, bouillant en se décomposant partiellement à 154—155°.

635. — Le *dihydrate de diallyle* prend naissance quand on fait réagir l'oxyde d'argent humide sur le diiodhydrate de diallyle (Würtz).



$$\begin{matrix} CH^2-CHI-CH^3 \\ | \\ CH^2-CHI-CH^3 \end{matrix} + Ag^2O + H^2O = 2AgI + \begin{matrix} CH^2-CH(OH)-CH^3 \\ | \\ CH^2-CH(OH)-CH^3 \end{matrix}$$

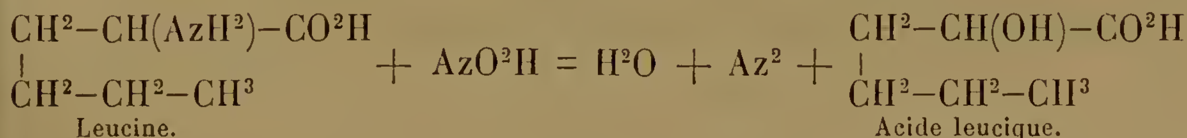
Diiodhydrate de diallyle. Dihydrate de diallyle.

Il est préférable de transformer l'iodhydrate en diacétate, et de saponifier celui-ci par la quantité exactement nécessaire de potasse.

Ce glycol bout à 212—215°. Sa densité à 0° est 0,9638. L'acide, iodhydrique concentré le transforme de nouveau en diiodhydrate de diallyle.

ACIDE LEUCIQUE $C^6H^{12}O^3$

636. — L'acide leucique prend naissance lorsque l'on traite son amine, la leucine, par l'acide nitreux (Strecker).

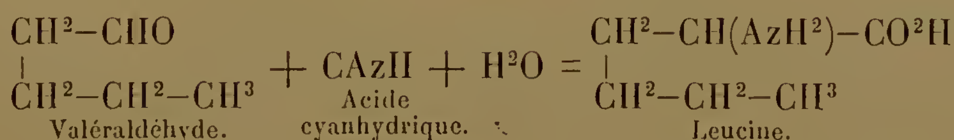


$$\begin{matrix} CH^2-CH(AzH^2)-CO^2H \\ | \\ CH^2-CH^2-CH^3 \end{matrix} + AzO^2H = H^2O + Az^2 + \begin{matrix} CH^2-CH(OH)-CO^2H \\ | \\ CH^2-CH^2-CH^3 \end{matrix}$$

Leucine. Acide leucique.

Il cristallise en aiguilles fusibles à 73°, se sublimant à 100°. Il est très facilement soluble dans l'eau. Lorsqu'on le maintient très longtemps à 100°, ou qu'on le chauffe vers 225°, il perd de l'eau et donne un anhydride sirupeux et insoluble dans l'eau.

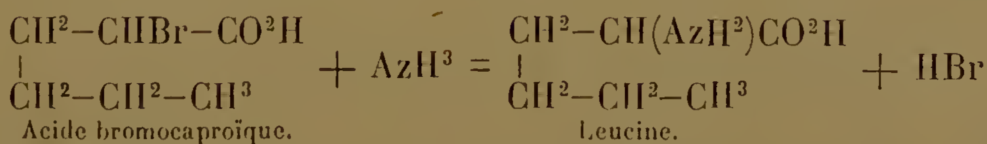
La *leucine*, ou acide amidocaproïque a été retirée par Proust, en 1818, du vieux fromage. Elle prend naissance dans la putréfaction des matières animales ainsi que dans l'hydratation des matières albuminoïdes soit par les acides étendus, soit par l'eau de baryte (Schützenberger). On peut l'obtenir artificiellement, soit en faisant bouillir un mélange d'aldéhyde valérique normale, d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique (Limpricht)



$$\begin{matrix} CH^2-CHO \\ | \\ CH^2-CH^2-CH^3 \end{matrix} + CAzH + H^2O = \begin{matrix} CH^2-CH(AzH^2)-CO^2H \\ | \\ CH^2-CH^2-CH^3 \end{matrix}$$

Valéraldéhyde. Acide cyanhydrique. Leucine.

soit en traitant l'acide bromocaproïque normal par l'ammoniaque.

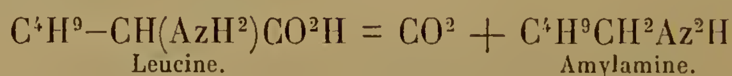


$$\begin{matrix} CH^2-CHBr-CO^2H \\ | \\ CH^2-CH^2-CH^3 \end{matrix} + AzH^3 = \begin{matrix} CH^2-CH(AzH^2)CO^2H \\ | \\ CH^2-CH^2-CH^3 \end{matrix} + HBr$$

Acide bromocaproïque. Leucine.

Pour préparer la leucine, on fait bouillir pendant 24 heures, au réfrigérant ascendant, deux parties de rognures de corne avec

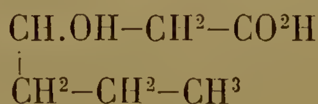
treize parties d'eau et cinq parties d'acide sulfurique. On neutralise la liqueur encore chaude avec un lait de chaux, on filtre, on sépare l'excès de chaux par l'acide oxalique, et on concentre la liqueur filtrée. Il se dépose des cristaux de leucine mélangée de tyrosine, que l'on peut facilement séparer par cristallisation, la tyrosine étant moins soluble que la leucine. Finalement, on fait cristalliser la leucine dans l'alcool faible (Schwanert). La leucine, cristallise en petites lamelles blanches, douces au toucher, solubles dans 48 parties d'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Elle fond à 170° et se sublime quand on la maintient longtemps à cette température. Si on la chauffe brusquement, elle se décompose en acide carbonique et amylamine.



$$\underset{\text{Leucine.}}{C^4H^9{-}CH(AzH^2)CO^2H} = CO^2 + \underset{\text{Amylamine.}}{C^4H^9CH^2Az^2H}$$

La distillation avec le peroxide de manganèse et l'acide sulfurique la transforme de même en valéronitrile et acide carbonique. La leucine s'unit aux bases en formant des sels. Le *sel mercurique* $(C^6H^{12}AzO^2)^2Hg$ cristallise en lamelles. Elle se combine de même avec les acides en formant des sels bien définis. Le *chlorhydrate* $C^6H^{13}AzO^2,HCl$, forme des aiguilles ; on peut obtenir également le chloroplatinate.

L'acide hydrosorbique § 632 s'unit avec l'acide bromhydrique en donnant un bromhydrate que l'on peut saponifier par la soude étendue. On obtient ainsi un acide $C^6H^{12}O^3$ différent de l'acide leucique et qui doit avoir par conséquent pour formule :



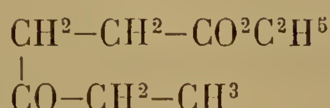
$$\begin{array}{l} CH.OH{-}CH^2{-}CO^2H \\ | \\ CH^2{-}CH^2{-}CH^3 \end{array}$$

C'est un liquide épais, que la chaleur convertit en un anhydride huileux insoluble dans l'eau froide, et qui se transforme de nouveau en acide par une longue ébullition avec l'eau. Ses sels sont gommeux ou sirupeux, très solubles dans l'eau.

ACIDE PROPIONYLPROPIONIQUE $C^6H^{10}O^3$

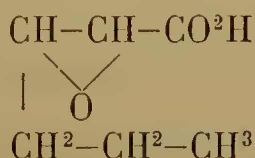
637. — Ce composé n'est connu qu'à l'état d'éther éthylique. On l'obtient en chauffant l'éther propionique avec 16 p. 100 de sodium, et traitant le produit formé par l'acide acétique (Oppenheim

et Hellon). D'après son mode de formation, il doit avoir pour formule


$$\begin{array}{l} CH^2-CH^2-CO^2C^2H^5 \\ | \\ CO-CH^2-CH^3 \end{array}$$

c'est un liquide d'odeur agréable, bouillant à 199°. Sa densité à 0° est 0,984. Il est peu soluble dans l'eau, et sa solution ne donne pas de coloration avec le chlorure ferrique.

On connaît un isomère, l'*acide oxyhydrosorbique*


$$\begin{array}{l} CH-CH-CO^2H \\ |\ \ \diagdown\diagup \\ |\ \ \ \ O \\ CH^2-CH^2-CH^3 \end{array}$$

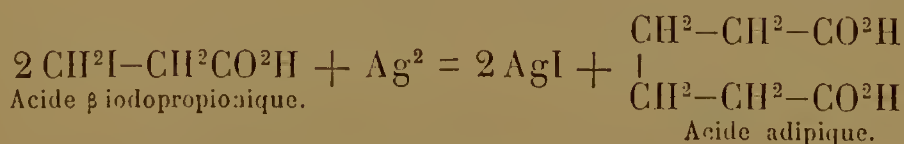
que l'on obtient en combinant l'acide hydrosorbique avec le brome, et faisant bouillir longtemps avec de l'eau le bibromure obtenu. C'est un liquide qui ne peut distiller sans décomposition. Son sel de calcium cristallise en lamelles ayant pour formule $(C^6H^9O^3)^2Ca$, 1 1/2 H^2O (Fittig).

ACIDE ADIPIQUE $C^6H^{10}O^4$

638. — L'oxydation des acides gras fournit un grand nombre d'acides moins riches en carbone dont le plus stable est l'*acide adipique* (Laurent).

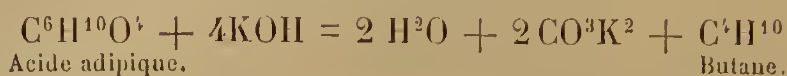
Pour le préparer, on fait bouillir du suif ou mieux de l'acide stéarique avec de l'acide nitrique jusqu'à ce qu'il soit entièrement dissous. On évapore alors au bain-marie la liqueur qui se prend en une masse cristalline. On l'essore à la trompe et on la lave d'abord avec de l'acide azotique étendu, puis avec de l'eau. L'opération marche mieux si l'on remplace l'acide stéarique par l'acide sébacique $C^{10}H^{18}O^4$ que l'on obtient comme résidu de la préparation de l'alcool octylique par l'huile de ricin et la potasse.

Wislicenus a fait la synthèse de l'acide adipique, en chauffant à 120°, puis à 150° l'acide β iodopropionique avec de l'argent métallique


$$\underset{\text{Acide β iodopropionique.}}{2\,CH^2I-CH^2CO^2H} + Ag^2 = 2\,AgI + \underset{\text{Acide adipique.}}{\begin{array}{l} CH^2-CH^2-CO^2H \\ | \\ CH^2-CH^2-CO^2H \end{array}}$$

L'acide adipique pur se dépose de ses solutions en prismes fusibles à 149°. Quand il est moins pur, il cristallise mal et fond à plus basse température. Il se sublime facilement et distille sans

altération. Quand on le fond avec de la potasse, il donne du butane (M. Hanriot)



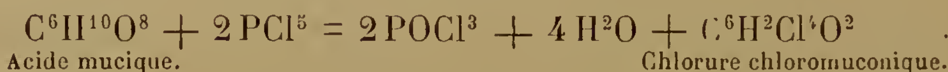
$$C^6H^{10}O^4 + 4KOH = 2\,H^2O + 2\,CO^3K^2 + C^4H^{10}$$

Acide adipique. Butane.

Le brome réagit sur l'acide adipique à 170° en donnant un dérivé monobromé, un dérivé dibromé et un tribromé. Ce dernier est plus stable. Il cristallise en aiguilles fusibles à 177° — 180° (Gal et Gay-Lussac).

ACIDE HYDROMUCONIQUE $C^6H^8O^4$

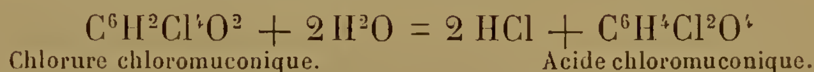
639. — On pourrait probablement obtenir l'acide adipique non saturé en traitant l'acide bromadipique par la potasse. On arrive au même corps par une voie différente. Le perchlorure de phosphore réagit sur l'acide mucique en donnant un chlorure $C^6H^2Cl^4O^2$



$$C^6H^{10}O^8 + 2\,PCl^5 = 2\,POCl^3 + 4\,H^2O + C^6H^2Cl^4O^2$$

Acide mucique. Chlorure chloromuconique.

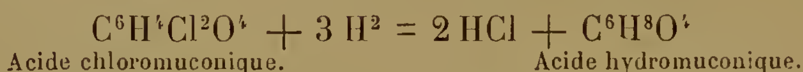
Celui-ci est à son tour décomposé par l'eau en acide chlorhydrique et *acide chloromuconique*



$$C^6H^2Cl^4O^2 + 2\,H^2O = 2\,HCl + C^6H^4Cl^2O^4$$

Chlorure chloromuconique. Acide chloromuconique.

acide bien cristallisé, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante. L'amalgame de sodium le convertit à froid en acide *hydromuconique*



$$C^6H^4Cl^2O^4 + 3\,H^2 = 2\,HCl + C^6H^8O^4$$

Acide chloromuconique. Acide hydromuconique.

Il cristallise en longs prismes fusibles à 195°, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau bouillante et l'alcool. L'amalgame de sodium le convertit à chaud en acide adipique.

L'acide hydromuconique, traité par le brome, fournit un dibromure qui n'est autre que l'acide dibromadipique, en même temps qu'il se forme l'acide *bromhydromuconique* $C^6H^7BrO^4,H^2O$, qui cristallise en prismes brillants fusibles à 183°.

ACIDE ADIPOMALIQUE $C^6H^{10}O^5$

640. — Nous avons vu que l'on pouvait obtenir les acides malique et tartrique, en traitant par l'oxyde d'argent ou les hydrates alcalins les acides monobromo et dibromosucciniques.

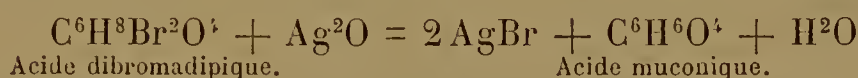
Les acides bromo et dibromadipiques, traités de même, fourniront les acides adipomalique et adipotartrique.

Pour préparer l'*acide adipomalique*, on traite à 170° l'acide adipique par une molécule de brome, et on fait bouillir pendant longtemps le produit de la réaction avec de la potasse étendue (Gal et Gay-Lussac).

L'acide adipomalique ressemble beaucoup à l'acide malique. Il peut cristalliser, mais difficilement. Son *sel de plomb* fond sous l'eau bouillante. Par refroidissement, il se dépose des paillettes nacrées ayant pour formule $C^6H^8O^5Pb,10H^2O$.

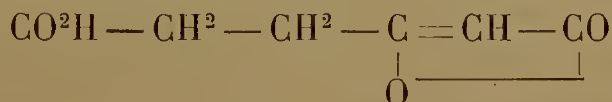
ACIDE MUCONIQUE $C^6H^6O^4$

641. — On ne connaît pas l'acide non saturé correspondant à l'acide adipomalique, mais seulement son anhydride, l'*acide muconique*. Celui-ci prend naissance quand on fait réagir l'oxyde d'argent sur une solution chaude d'acide dibromadipique



$$\underset{\text{Acide dibromadipique.}}{C^6H^8Br^2O^4} + Ag^2O = 2\,AgBr + \underset{\text{Acide muconique.}}{C^6H^6O^4} + H^2O$$

Ce mode de formation permet d'attribuer à l'acide muconique la constitution :

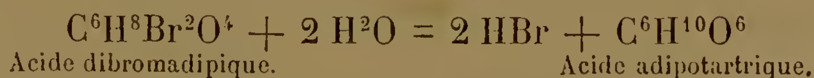


$$CO^2H-CH^2-CH^2-C=CH-CO$$
(avec O reliant C et CO)

Il forme de gros cristaux clinorhombiques, facilement solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond au-dessus de 100° en se décomposant.

ACIDE ADIPOTARTRIQUE $C^6H^{10}O^4$

642. — L'acide adipotartrique se prépare en chauffant à 150° l'acide dibromadipique avec de l'eau.



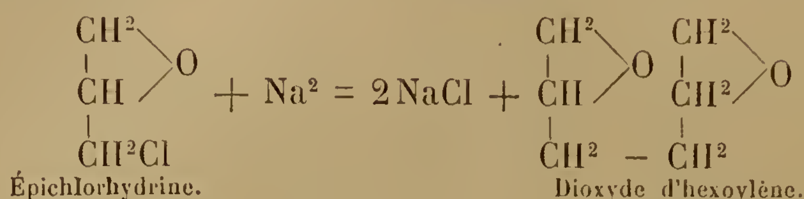
$$\underset{\text{Acide dibromadipique.}}{C^6H^8Br^2O^4} + 2\,H^2O = 2\,HBr + \underset{\text{Acide adipotartrique.}}{C^6H^{10}O^6}$$

Il cristallise en prismes clinorhombiques maclés, sans action sur la lumière polarisée, assez soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le *sel acide de potassium* $C^6H^9O^6K$, est peu soluble dans l'eau comme le tartrate acide de potassium. Le *sel de baryum* $(C^6H^9O^6)^2Ba,4H^2O$ est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool (Gal et Gay-Lussac).

ÉRYTHRITE HEXYLIQUE.

643. — L'acide adipotartrique correspond à un alcool tétratomique qui serait une *érythrite hexylique*. Un composé de ce genre

est connu. Son anhydride prend naissance lorsque l'on traite l'épichlorhydrine par le sodium (M. Hanriot).



Épichlorhydrine. Dioxyde d'hexoylène.

Ce corps forme un liquide épais, se polymérisant facilement. Il s'unit avec le sel marin avec lequel il forme une masse solide, insoluble dans l'eau.

MANNITE $C^6H^{14}O^6$

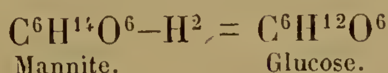
644. — La mannite a été découverte en 1806 par Proust. Elle est très répandue dans le règne végétal; mais on la retire toujours de la *manne*, substance qui s'écoule des incisions faites dans diverses espèces de frênes, notamment des *Fraxinus ornus* et *rotundifolia*.

Elle se produit en petite quantité pendant la fermentation visqueuse du glucose; enfin Linnemann a montré qu'elle se produit par hydrogénation du sucre interverti (mélange de glucose et de lévulose. Pour l'obtenir ainsi, on abandonne une solution étendue de sucre de canne avec $\frac{1}{20}$ d'acide sulfurique environ pendant deux jours, puis on élimine l'acide sulfurique avec la baryte, et on ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium. La réaction terminée, on neutralise par l'acide sulfurique, on évapore et on reprend par l'alcool. La mannite se dépose en cristaux quand on concentre l'alcool.

Pour préparer la mannite, le plus simple est de faire cristalliser à plusieurs reprises la manne dans l'alcool à 80°. Si l'on doit en préparer de grandes quantités, l'emploi de l'alcool pourrait devenir dispendieux; on peut alors opérer de la façon suivante : on fait fondre par la chaleur la manne en larmes avec la moitié de son poids d'eau de pluie dans laquelle on a battu un blanc d'œuf, on fait bouillir quelques minutes et on filtre. Par refroidissement, le liquide se prend en une masse cristalline que l'on exprime fortement dans un sac de toile. On la délaye dans son poids d'eau froide, et on exprime de nouveau. La masse est alors dissoute dans l'eau bouillante, filtrée sur le noir animal, et concentrée à cristallisation (Ruspini).

La mannite cristallise en prismes orthorhombiques striés, à

éclat soyeux, très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. Elle possède un pouvoir rotatoire de 0°15'. La solution ne fermente pas directement par la levure de bière, mais cette fermentation se produit si l'on ajoute du tissu pancréatique ou du vieux fromage. Du reste le tissu du testicule aurait la propriété de la transformer en un glucose fermentescible (Berthelot)



$$C^6H^{14}O^6 - H^2 = C^6H^{12}O^6$$

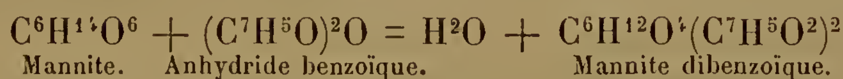
Mannite. Glucose.

La mannite fond à 166° et se sublime partiellement quand on la maintient longtemps à cette température. Si on la chauffe rapidement, elle perd de l'eau et se transforme en divers anhydrides (mannitane, mannide).

La potasse et la soude ne l'altèrent pas à l'ébullition. Elle dissout un grand nombre d'oxydes métalliques et donne avec eux des combinaisons cristallisées.

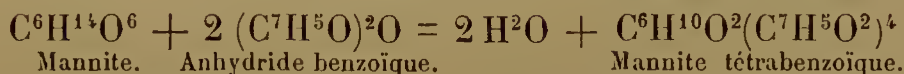
Avec la chaux, on obtient les composés $C^6H^{14}O^6,CaO,H^2O$ —$4C^6H^{14}O^6,3CaO$—$2C^6H^{14}O^6,CaO$.

Les acides et les anhydrides acides la convertissent en éthers; suivant la quantité d'acide employé et la température à laquelle on chauffe, on obtient les éthers di, tétra, ou hexacides (Berthelot)



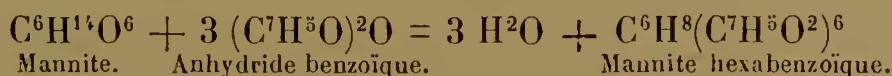
$$C^6H^{14}O^6 + (C^7H^5O)^2O = H^2O + C^6H^{12}O^4(C^7H^5O^2)^2$$

Mannite. Anhydride benzoïque. Mannite dibenzoïque.



$$C^6H^{14}O^6 + 2\,(C^7H^5O)^2O = 2\,H^2O + C^6H^{10}O^2(C^7H^5O^2)^4$$

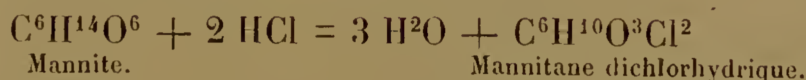
Mannite. Anhydride benzoïque. Mannite tétrabenzoïque.



$$C^6H^{14}O^6 + 3\,(C^7H^5O)^2O = 3\,H^2O + C^6H^8(C^7H^5O^2)^6$$

Mannite. Anhydride benzoïque. Mannite hexabenzoïque.

Dans cette même réaction, il y a souvent élimination d'eau, et on obtient les éthers non plus de la mannite, mais de son anhydride, la mannitane



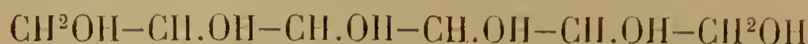
$$C^6H^{14}O^6 + 2\,HCl = 3\,H^2O + C^6H^{10}O^3Cl^2$$

Mannite. Mannitane dichlorhydrique.

Par oxydation, la mannite fournit d'abord un sucre, le *mannitose*, isomérique avec le glucose, puis un acide, l'acide mannitique $C^6H^{12}O^7$ (Gorup Besanez), enfin, la réduction de la mannite par l'acide iodhydrique concentré fournit l'iodure d'hexyle normal secondaire (Wanklin et Erlenmeyer).

Si l'on rapproche les diverses réactions que nous venons d'énoncer, on voit d'abord que la mannite renferme une chaîne

normale, de plus que c'est un alcool hexatomique, de sorte que la seule formule qui puisse la représenter est

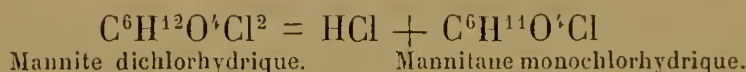


$$CH^2OH-CH.OH-CH.OH-CH.OH-CH.OH-CH^2OH$$

ÉTHERS DE LA MANNITE.

645. — Nous avons vu que l'action des acides sur la mannite donne naissance à des éthers de la mannite et à ceux de la mannitane.

La *mannite dichlorhydrique* $C^6H^{12}O^4Cl^2$ s'obtient en chauffant pendant 10 à 15 heures à 100° de la mannite avec 15 fois son poids d'acide chlorhydrique saturé à 0°. Le produit de la réaction, évaporé à froid en présence de chaux, laisse déposer de longues paillettes que l'on purifie par cristallisation. Elle est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle fond à 174° en se décomposant. L'eau bouillante la convertit en mannitane monochlorhydrique (G. Bouchardat)



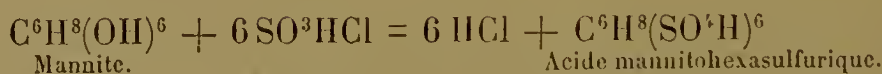
$$\underset{\text{Mannite dichlorhydrique.}}{C^6H^{12}O^4Cl^2} = HCl + \underset{\text{Mannitane monochlorhydrique.}}{C^6H^{11}O^4Cl}$$

La *mannite dibromhydrique* $C^6H^{12}O^4Br^2$ se prépare de même : elle cristallise en prismes fusibles à 178°.

Les éthers tétrasubstitués sont peu nombreux. L'*acide mannitotétrasulfurique* $C^6H^8(OH)^2(SO^4H)^4$ s'obtient par la décomposition d'une solution aqueuse d'acide mannito-hexasulfurique. Ses sels sont amorphes (Claessen).

Les éthers hexasubstitués sont les plus nombreux et les plus faciles à obtenir.

La *mannite hexacétique* $C^6H^8(C^2H^3O^2)^6$ s'obtient en dissolvant la mannite dans l'anhydride acétique et ajoutant un peu de chlorure de zinc. Elle fond à 119° et est fortement dextrogyre ; son pouvoir rotatoire $\alpha_D = +18°$. On obtient l'*acide mannitohexasulfurique* en dissolvant la mannite dans la chlorhydrine sulfurique bien refroidie



$$\underset{\text{Mannite.}}{C^6H^8(OH)^6} + 6\,SO^3HCl = 6\,HCl + \underset{\text{Acide mannitohexasulfurique.}}{C^6H^8(SO^4H)^6}$$

Cet acide est liquide, dextrogyre ; l'eau le décompose déjà à la température ordinaire. Son sel de baryum $C^6H^8(SO^4)^6Ba^3,5H^2O$ cristallise bien.

Lorsque l'on traite la mannite par un mélange d'acides sulfurique et nitrique fumant, on obtient une substance, la *nitromannite*, qui est un mélange d'éthers tétra et hexasubstitués. Pour la préparer, on triture dans un mortier 1 p. de mannite avec un peu d'acide azotique fumant. Quand tout est dissous, on ajoute alternativement un peu d'acide sulfurique et un peu d'acide nitrique jusqu'à ce qui l'on ait employé 5 parties du premier et 10 du second. La masse pâteuse ainsi obtenue est égouttée sur un entonnoir, puis lavée à l'eau, et recristallisée dans l'alcool.

La nitromannite cristallise en aiguilles insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Elle détone avec une violence extrême par le choc, et on a proposé de l'employer pour remplacer le fulminate de mercure des capsules. Les réducteurs, tels que le sulfhydrate d'ammoniaque, la convertissent en mannite, ce qui prouve que c'est bien un éther nitrique, et non un dérivé nitré.

MANNITANE $C^6H^8O(OH)^4$

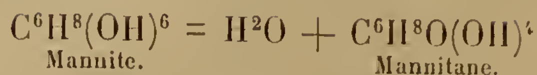
646. — Les anhydrides que forme la mannite sont au nombre de trois : l'un, comparable à l'éther ordinaire, se forme par union de deux molécules de mannite avec perte d'une molécule d'eau; les deux autres, la *mannitane* et le *mannide*, prennent naissance aux dépens d'une seule molécule de mannite avec perte de une ou de deux molécules d'eau.

L'éther proprement dit de la mannide $(C^6H^{13}O^5)^2O$ s'obtient en chauffant trois heures à 180°, la mannite avec un quart de son poids d'eau. Le résidu, repris à froid par l'alcool absolu qui ne dissout pas la mannitane, laisse le corps $(C^6H^{13}O^5)^2O$ sous forme d'un corps jaune, amorphe, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther; il est lévogyre (Vignon).

La mannitane a été obtenue par M. Berthelot en chauffant la mannite, soit seule, soit avec l'acide chlorhydrique concentré. Il s'en forme toujours une proportion notable pendant la saponification des éthers de la mannite. Elle est amorphe et sirupeuse; cependant, quand on abandonne à elle-même la mannitane, elle finit par cristalliser en tables hexagonales fusibles à 137° (Bouchardat). Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool froid et est lévogyre $\alpha_D = -23,8$.

La mannite étant un alcool hexatomique, son anhydride, la

mannitane pourra encore jouer le rôle d'un alcool tétratomique

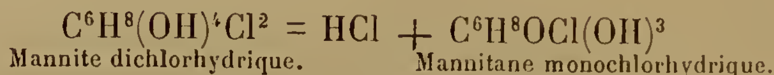


$$C^6H^8(OH)^6 = H^2O + C^6H^8O(OH)^4$$

Mannite. Mannitane.

et, de fait, on connaît des éthers tétrasubstitués de la mannitane.

La *mannitane monochlorhydrique* $C^6H^8OCl(OH)^3$ s'obtient en chauffant pendant deux heures, la mannite dichlorhydrique avec son poids d'eau (G. Bouchardat)



$$C^6H^8(OH)^4Cl^2 = HCl + C^6H^8OCl(OH)^3$$

Mannite dichlorhydrique. Mannitane monochlorhydrique.

On neutralise par le carbonate de potassium, on évapore à siccité et on reprend par l'éther qui dissout la mannitane monochlorhydrique et la laisse déposer par évaporation. Elle est dextrogyre $\alpha_D = +18°,7$. L'eau bouillante la décompose en acide chlorhydrique et mannitane. L'*éther bromhydrique* $C^6H^8OBr(OH)^3$ s'obtient de même. C'est une masse cristalline, soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle est dextrogyre $\alpha_D = +22°$ (G. Bouchardat).

La *mannitane dichlorhydrique* $C^6H^8OCl^2(OH)^2$ se prépare très facilement en chauffant longtemps à 100°, la mannite avec quatre fois son poids d'acide chlorhydrique fumant. Il se forme en même temps de la mannitane dont on la sépare en saturant exactement par le carbonate de potassium, évaporant à sec et reprenant par l'éther dans lequel la mannitane est insoluble. Ce même mode de préparation ou de purification s'applique également aux autres éthers de la mannitane, avec cette différence que, pour les acides organiques, il est nécessaire de chauffer entre 200 et 250° (Berthelot).

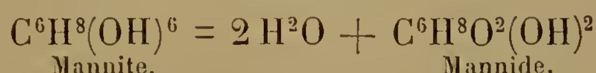
La mannitane dichlorhydrique est neutre, très bien cristallisée, facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. La *mannitane diacétique* $C^6H^8O(C^2H^3O^2)^2(OH)^2$ est un liquide sirupeux très amer, volatil en se décomposant partiellement.

La *mannitane tétracétique* $C^6H^8O(C^2H^3O^2)^4$ se produit dans l'action de l'anhydride acétique sur la mannite. Elle cristallise confusément. Elle est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther; $\alpha_D = +23°$.

MANNIDE $C^6H^8O^2(OH)^2$

647. — Le mannide a été obtenu comme produit accessoire de

la préparation de la mannite dibutyrique (Berthelot). On l'obtient cristallisé en distillant la mannite ou la mannitane dans le vide (Fauconnier). C'est le deuxième anhydride de la mannite, il doit donc être encore un alcool diatomique



$$\underset{\text{Mannite.}}{C^6H^8(OH)^6} = 2\,H^2O + \underset{\text{Mannide.}}{C^6H^8O^2(OH)^2}$$

Il forme de beaux cristaux incolores, fusibles à 87°, très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther ; il bout sans altération à 176° sous une pression de $0^m,03$ et à 274° à la pression ordinaire, en se décomposant partiellement.

Le mannide ne fixe d'eau à aucune température.

Le perchlorure de phosphore donne avec lui le *mannide dichlorhydrique* $C^6H^8OCl^2$ qui cristallise en prismes insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et la benzine. Il fond à 49° et bout à 119° sous une pression de $0^m,017$.

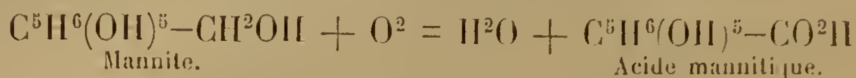
Le *mannide diacétique* $C^6H^8O^2(C^2H^3O^2)^2$ s'obtient en chauffant le mannide avec l'anhydride acétique. C'est un liquide visqueux, bouillant à 197°, sous une pression de $0^m,028$ (Fauconnier).

ACIDE MANNITIQUE $C^6H^{12}O^7$

648. — Par l'oxydation de la mannite sous l'influence du noir de platine et de l'oxygène de l'air, on obtient une aldéhyde, le *mannitose* $C^6H^{12}O^6$ et un acide, l'*acide mannitique* $C^6H^{12}O^7$. Pour les obtenir, on broie 1 p. de mannite avec 2 p. de noir de platine, on ajoute un peu d'eau et on abandonne le tout à une température de 36 à 40°. Au bout de 3 semaines environ, on a un liquide sirupeux que l'on étend d'eau ; puis on neutralise par la chaux et on ajoute de l'alcool. Le mannitose reste en solution, tandis qu'il se précipite du mannitate de calcium. Le mannitose est un liquide jaunâtre, sirupeux, offrant toutes les réactions du glucose avec lequel il est isomère. Il est dénué de pouvoir rotatoire.

Le précipité de mannitate de calcium est redissous dans l'eau, et précipité par le sous-acétate de plomb. Le sel de plomb, lavé, fournit l'acide pur quand on le décompose par l'hydrogène sulfuré. C'est un liquide sirupeux, soluble dans l'eau et l'alcool, formant des sels bien définis. D'après Gorup Besanez qui l'a découvert, il se comporterait comme un acide bibasique. Le *sel d'argent* $C^6H^{10}O^7Ag^2$ est un précipité floconneux. Le *sel de plomb* $C^6H^{10}O^7Pb$ est cristallin. Il paraît probable que les sels analysés par Gorup

Besanez sont des sels basiques; on ne comprendrait guère comment la mannite, alcool hexatomique, donnerait un acide bibasique ne renfermant qu'un atome d'oxygène de plus



$$\underset{\text{Mannite.}}{C^5H^6(OH)^5{-}CH^2OH} + O^2 = H^2O + \underset{\text{Acide mannitique.}}{C^5H^6(OH)^5{-}CO^2H}$$

ACIDE GLUCONIQUE $C^6H^{12}O^7$

649. — Cet acide, que l'on obtient en oxidant le glucose par le chlore ou le brome en présence de l'eau, devrait être identique avec l'acide mannitique, car on ne peut dériver de la mannite qu'un seul acide monatomique; cependant ses propriétés l'en écartent notablement. C'est un liquide sirupeux, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; il fonctionne comme acide monobasique. Son sel de baryum $(C^6H^{11}O^7)^2Ba,3H^2O$ forme des cristaux prismatiques (Hlasiwetz et Habermann). L'acide nitrique concentré le convertit en acide paragluconique, ayant la même formule, mais dont les sels métalliques sont beaucoup plus solubles. Les sels alcalins sont bien cristallisés.

ACIDE SACCHARIQUE $C^6H^{10}O^8$

650. L'*acide saccharique* a été découvert par Scheele qui le prit pour de l'acide malique. Il a été étudié principalement par Heintz.

Pour le préparer, on fait chauffer 1 p. de sucre de canne avec 3 à 4 p. d'acide nitrique ($d = 1,27$), jusqu'à ce qu'il y ait dégagement gazeux; on retire le feu et on laisse refroidir en maintenant la température à 60°, jusqu'à ce que le liquide soit devenu complètement brun. On sature le liquide avec de l'ammoniaque, puis on acidule fortement avec l'acide acétique; au bout de quelques semaines, il se dépose des cristaux de saccharate acide d'ammonium que l'on peut purifier par de nouvelles cristallisations. Pour en retirer l'acide libre, on le dissout dans l'eau bouillante, on le sature par l'ammoniaque, puis on ajoute du sulfate de cadmium. Le précipité de saccharate de cadmium est décomposé par l'hydrogène sulfuré.

L'acide libre forme une masse blanche amorphe, déliquescente, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. La solution aqueuse brunit quand on la fait bouillir. Elle réduit énergiquement les sels de mercure, de cuivre et d'argent. L'acide saccha-

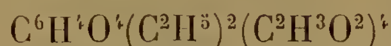
rique est bibasique ; il forme des sels acides et des sels neutres. Sa constitution sera donc



$$CO^2H-CH.OH-CH.OH-CH.OH-CH.OH-CO^2H$$

Le *saccharate acide d'ammonium* $C^6H^9O^8,AzH^4$ cristallise en prismes quadratiques. Le sel neutre est une masse gommeuse. Le *sel d'argent* $C^6H^8O^8Ag^2$ est un précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque et qui se réduit à la température de l'ébullition. Le *sel de calcium* est un peu soluble dans l'eau bouillante, ce qui permet de le séparer de l'acide oxalique. L'*éther saccharique* $C^6H^8O^8(C^2H^5)^2$ s'obtient en prismes incolores par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution alcoolique d'acide saccharique.

Cet éther renferme encore les 4 groupes alcooliques de l'acide saccharique ; aussi, quand on le traite par l'anhydride acétique, donne-t-il un dérivé tétracétylé



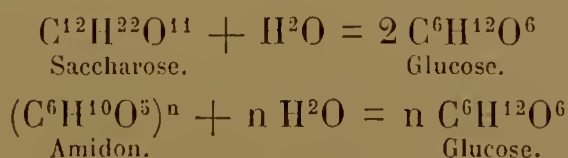
$$C^6H^4O^4(C^2H^5)^2(C^2H^3O^2)^4$$

qui cristallise en prismes incolores, fusibles à 61°, insolubles dans l'eau (Baltzer).

GLUCOSE $C^6H^{12}O^6$

651.—Lowitz a distingué le premier, en 1792, du sucre de canne, la matière sucrée cristallisable du miel. Prout, en 1802, le découvrit de nouveau dans le raisin et dans un certain nombre de fruits; plus tard Kirchoff, en 1811, indiqua le moyen de le préparer avec l'amidon; et en 1819, Braconnot le retira des produits d'hydratation de la cellulose. Enfin, le glucose a été signalé dans l'organisme animal, dans le sang, la lymphe (Cl. Bernard), l'urine, où il peut devenir très abondant dans certaines conditions pathologiques.

Le glucose prend naissance par hydratation de ses anhydrides, tels que le sucre, l'amidon, soit sous l'influence de certains ferments (ptyaline, diastase) soit sous l'action des acides dilués



$$\underset{\text{Saccharose.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = 2\,\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

$$\underset{\text{Amidon.}}{(C^6H^{10}O^5)^n} + n\,H^2O = n\,\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

Cette opération s'effectue en grand dans l'industrie, le glucose ayant de nombreuses applications. On mélange dans de grandes cuves en bois pouvant contenir jusqu'à 130 hectolitres, de la

fécule (2000 p.) avec de l'eau (1000 p.) et de l'acide sulfurique (10 p.), puis on porte le tout à la température de 100° en faisant circuler un courant de vapeur dans un serpentin en cuivre enroulé dans la cuve. On maintient la température jusqu'à ce qu'une prise d'essai reste claire quand on l'additionne de 6 fois son volume

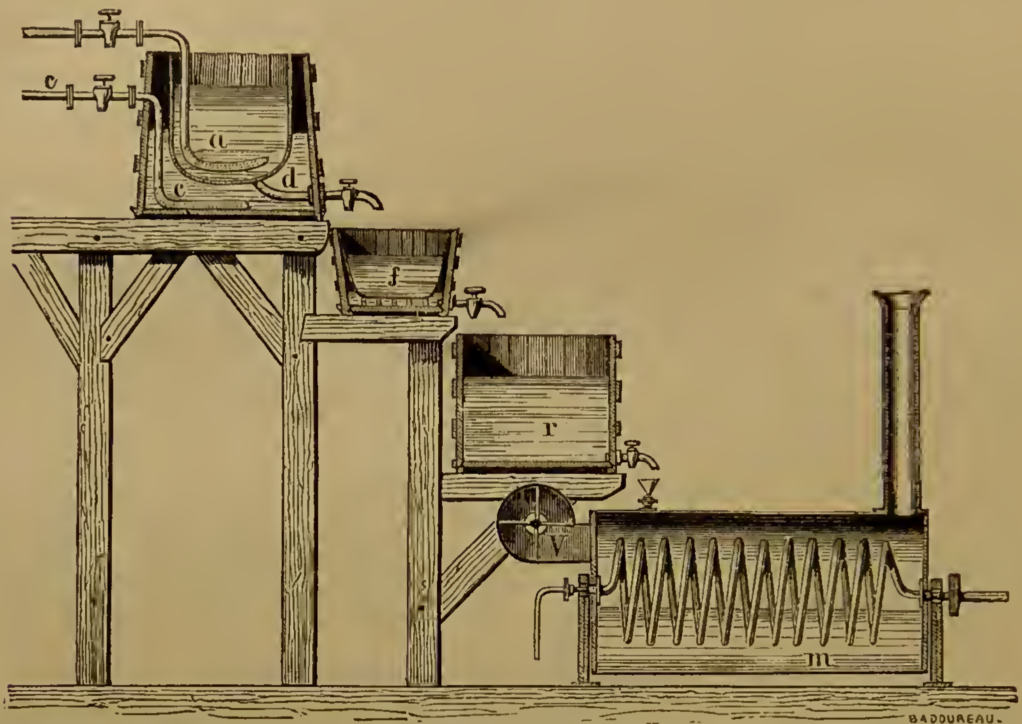


Fig. 49.

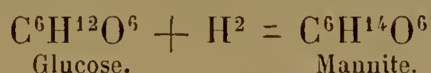
d'alcool. On sature alors par le carbonate de calcium que l'on ajoute par petites portions, et on fait couler le liquide dans des bassins où il dépose le sulfate et le carbonate de calcium en excès. Après 12 heures, le liquide clair est décanté, filtré sur du noir animal, puis concentré jusqu'à 27 ou 30° Baumé ; il constitue alors le *sirop de glucose*. Pour obtenir le glucose solide ou *glucose en masse*, on concentre le sirop jusqu'à 40°, puis on l'abandonne dans un rafraîchissoir, où il ne tarde pas à se prendre en masse. On obtient un produit plus pur en décantant le sirop quand une partie notable a cristallisé, et mettant égoutter ces cristaux sur des plaques de plâtre.

652. — Dans les laboratoires, lorsque l'on veut obtenir du glucose pur, on peut opérer de la façon suivante : On chauffe à 45°, 500cc d'alcool additionné de 20cc d'acide chlorhydrique, et on y ajoute par petites portions 160 grammes de sucre de canne pulvérisé, en ayant soin d'agiter chaque fois jusqu'à dissolution complète. Au bout de quelques jours, il se dépose environ 10 grammes de glu-

cose cristallisé. On peut alors opérer sur une plus grande échelle, en ajoutant à la solution refroidie, les 10 grammes de glucose qui déterminent rapidement la cristallisation (Soxhlet).

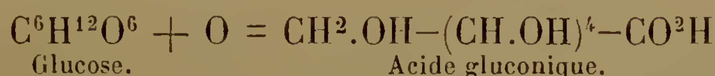
Le glucose forme de petits cristaux mal définis renfermant 1 molécule d'eau de cristallisation; ils sont inaltérables à l'air, se ramollisent à 60°, perdent leur eau de cristallisation à 100°. Il se dépose de sa solution alcoolique en cristaux anhydres. Le glucose est 3 fois moins soluble dans l'eau que le sucre de canne. Il est facilement soluble dans l'alcool faible, peu soluble dans l'alcool absolu. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = +52{,}2$ pour le glucose anhydre et $+48°$ pour le glucose hydraté. Le glucose récemment cristallisé offre un pouvoir rotatoire double qui diminue peu à peu de façon à donner le nombre qui précède.

L'amalgame de sodium convertit facilement le glucose en mannite (Linnemann)



$$\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + H^2 = \underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{14}O^6}$$

Les oxydants ($Cl^2 + H^2O$) le transforment en acide gluconique (Hlasiwetz et Habermann)



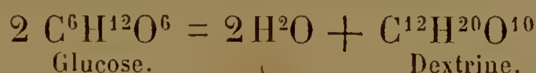
$$\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + O = \underset{\text{Acide gluconique.}}{CH^2.OH-(CH.OH)^4-CO^2H}$$

Ces deux réactions permettent d'attribuer au glucose la formule



$$CH^2OH-CH.OH-CH.OH-CH.OH-CH.OH-CHO$$

L'acide sulfurique concentré convertit le glucose en achroodextrine (Musculus)



$$\underset{\text{Glucose.}}{2\,C^6H^{12}O^6} = 2\,H^2O + \underset{\text{Dextrine.}}{C^{12}H^{20}O^{10}}$$

Le glucose est vivement altéré par les alcalis, la solution se colore en brun, et il se forme des acides glucique et mélassique. Avec la soude concentrée, il se produit en outre des quantités notables d'acide éthylidénolactique.

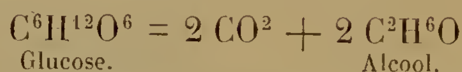
En sa qualité d'aldéhyde, le glucose est fortement réducteur, surtout en solution alcaline. C'est ainsi qu'il réduit l'indigo bleu en indigo blanc, les sels ferriques en sels ferreux, le sublimé en calomel, puis en mercure métallique.

Une solution alcaline de trartrate cupropotassique est ramenée à 100° par le glucose à l'état d'oxyde cuivreux rouge (Trommer).

Cette réaction très sensible est fréquemment utilisée pour la recherche du glucose.

Ce corps se combine également avec la phénylhydrazine en donnant des lames groupées en faisceaux.

653. — Le glucose est susceptible de fermenter, c'est-à-dire qu'il est susceptible d'être transformé en différents corps par des substances qui sont les *ferments* et qui se retrouvent intacts à la fin de l'opération. Ainsi quand on met de la levure de bière dans une solution étendue de glucose, celui-ci se dédouble en alcool et acide carbonique



$$\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} = 2\,CO^2 + \underset{\text{Alcool.}}{2\,C^2H^6O}$$

sans que la levure semble participer à la réaction : « Les effets de la fermentation vineuse, disait Lavoisier (*Traité de chimie*, t. I, p. 150) se réduisent à séparer en deux portions le sucre, qui est un oxyde, à oxygéner l'une aux dépens de l'autre pour former de l'acide carbonique, à désoxygéner l'autre aux dépens de la première pour en former une substance combustible qui est l'alcool, en sorte que, s'il était possible de recombiner ces deux substances, l'alcool et l'acide carbonique, on formerait du sucre. »

Liebig chercha, dans une théorie célèbre, à préciser le rôle du ferment. D'après lui, « les ferments sont des corps dont les molécules se trouvent dans un état de décomposition et de mouvement, et cet état se communique à d'autres molécules qui se trouvaient en repos et qui s'ébranlent à leur tour. » Aussi considérait-il comme ferments toutes les matières albuminoïdes pourvu qu'elles aient subi un commencement d'altération par l'oxygène de l'air.

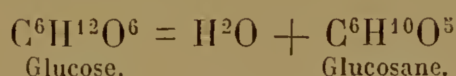
Leuwenhœk avait déjà constaté en 1680, que la levure de bière est un corps organisé formé de cellules végétales, et différents observateurs, notamment Cagniard de Latour avaient repris l'étude de cet organisme. M. Pasteur montra que la fermentation alcoolique est la conséquence de la vie de ce ferment, qui absorbe le glucose et donne comme produits d'excrétion de l'acide carbonique et de l'alcool.

Du reste, toute cellule végétale (et peut-être animale) peut produire de l'alcool au contact du glucose. Lechartier et Bellamy ont prouvé que les pommes et les poires se chargent d'alcool quand on les met dans une atmosphère d'acide carbonique ou d'azote,

c'est-à-dire quand on les soustrait à l'action de l'air qui oxyderait à son tour l'alcool formé. Nous voyons donc que la fermentation alcoolique se fait à l'abri de l'air. On dit alors que le ferment est *anaérobie* par opposition à ceux qui, comme le *mycoderma aceti*, § 387, ont besoin de l'oxygène pour accomplir leur fonction, et que l'on nomme alors *aérobies*.

Indépendamment de la fermentation alcoolique, le glucose peut éprouver d'autres transformations de la part d'organismes spéciaux. Nous avons déja signalé la production de l'alcool butylique et du propylglycol normaux par le *bacillus* butylicus, ainsi que les fermentations lactique et butyrique § 483 et 528.

654. — L'action de la chaleur sur le glucose fournit des anhydrides incristallisables et assez mal étudiés. Il fond à 170°, en donnant le *glucosane* (Gélis)

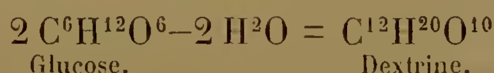


$$C^6H^{12}O^6 = H^2O + C^6H^{10}O^5$$

Glucose. — Glucosane.

Ce dernier corps forme une masse vitreuse, incolore, à peine sucrée, dextrogyre. Il ne fermente pas directement, mais l'ébullition avec les acides étendus le convertit facilement en glucose.

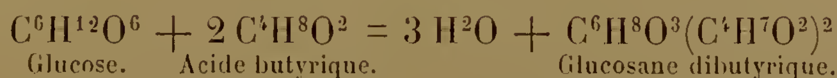
Lorsque l'on chauffe le glucose à une température plus élevée, il donne des matières brunes analogues au caramel. On peut obtenir d'autres anhydrides du glucose, en le chauffant avec de l'alcool et de l'acide sulfurique. Il se forme ainsi des dextrines (Musculus, Grimaux)



$$2\,C^6H^{12}O^6 - 2\,H^2O = C^{12}H^{20}O^{10}$$

Glucose. — Dextrine.

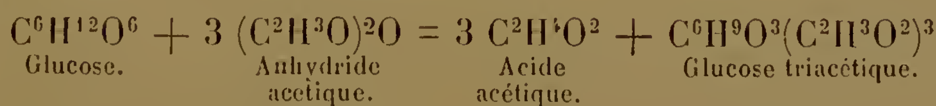
Le glucose étant un alcool pentatomique, peut donner naissance à des éthers, lorsque l'on le chauffe avec les acides; mais dans ce cas on obtient plutôt les éthers de son anhydride, le glucosane (Berthelot)



$$C^6H^{12}O^6 + 2\,C^4H^8O^2 = 3\,H^2O + C^6H^8O^3(C^4H^7O^2)^2$$

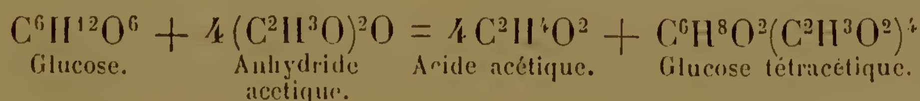
Glucose. — Acide butyrique. — Glucosane dibutyrique.

M. Schützenberger a obtenu les éthers acétiques du glucose en le traitant par l'anhydride acétique



$$C^6H^{12}O^6 + 3\,(C^2H^3O)^2O = 3\,C^2H^4O^2 + C^6H^9O^3(C^2H^3O^2)^3$$

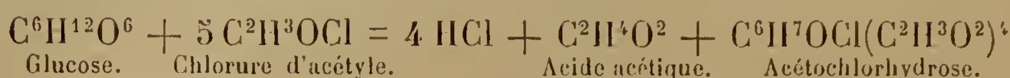
Glucose. — Anhydride acétique. — Acide acétique. — Glucose triacétique.



$$C^6H^{12}O^6 + 4\,(C^2H^3O)^2O = 4\,C^2H^4O^2 + C^6H^8O^2(C^2H^3O^2)^4$$

Glucose. — Anhydride acétique. — Acide acétique. — Glucose tétracétique.

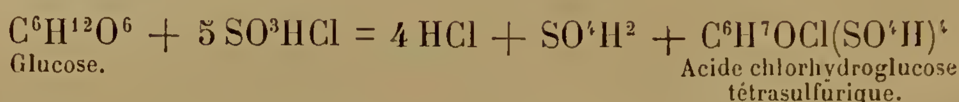
Le chlorure d'acétyle fournit une réaction un peu différente; quatre oxhydriles sont substitués par des groupes acétyle, le cinquième par du chlore



$$C^6H^{12}O^6 + 5\,C^2H^3OCl = 4\,HCl + C^2H^4O^2 + C^6H^7OCl(C^2H^3O^2)^4$$

c'est le composé que Colley a appelé *acétochlorhydrose*.

La chlorhydrine sulfurique $SO^2\!<^{Cl}_{OH}$ fournit une réaction tout à fait analogue



$$C^6H^{12}O^6 + 5\,SO^3HCl = 4\,HCl + SO^4H^2 + C^6H^7OCl(SO^4H)^4$$

Cet acide cristallise en beaux prismes transparents. L'eau le décompose en donnant les acides glucose tétrasulfurique et glucose trisulfurique (Claessen).

On rencontre dans la nature un grand nombre d'éthers de glucose, auxquels on a donné le nom de *glucosides*. Ces composés ont comme caractère commun de s'hydrater sous l'action des acides étendus ou de certains ferments (émulsine, diastase) en donnant du glucose. Nous décrirons ces composés à côté de leurs produits de dédoublement.

655. — Le glucose peut également s'unir avec les bases en formant des composés probablement comparables aux éthylates. Avec les alcalis, on obtient des combinaisons très instables qui se décomposent rapidement en brunissant et se transformant en acides glucique et mélassique.

Lorsque l'on dissout de la chaux éteinte dans une solution de glucose, et que l'on ajoute de l'alcool, il se forme un précipité blanc de glucosate de calcium



$$C^6H^{10}O^6Ca, H^2O$$

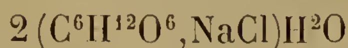
On obtient par un procédé analogue un glucosate de baryum $C^6H^{10}O^6Ba$. Enfin le sous-acétate de plomb précipite les solutions de glucose en donnant un glucosate basique de plomb (Soubeiran et Péligot)



$$C^6H^{10}O^6Pb, PbO$$

Le glucose peut aussi former des combinaisons définies avec certains sels; les plus importantes sont celles qu'il donne avec le

chlorure de sodium. Une solution de glucose saturée de sel marin, laisse déposer des cristaux ayant pour formule



$$2(C^6H^{12}O^6,NaCl)H^2O$$

Cette combinaison se dépose souvent en prismes volumineux dans les urines des diabétiques. On y rencontre également des prismes plus petits ayant pour formule $C^6H^{12}O^6,2NaCl$ (Staedler). Enfin l'évaporation spontanée d'une solution de deux molécules de glucose pour une de sel marin, laisse déposer de gros prismes clinorhombiques $2C^6H^{12}O^6,NaCl,H^2O$ qui perdent leur eau à 100° et se décomposent à 160° (Péligot).

656. Dosage du glucose. — Le glucose est une substance importante que l'on a souvent l'occasion de rechercher et de doser. Pour la recherche du glucose, on met surtout à profit ses propriétés réductrices et sa décomposition par les alcalis.

1° Lorsque l'on chauffe une solution de glucose avec un peu de potasse ou mieux de chaux éteinte, il se produit une coloration jaune, puis brune et enfin noire, bien avant l'ébullition du liquide.

2° On fait bouillir dans un tube à essai un ou deux centimètres cubes de liqueur cupropotassique, puis on y verse quelques gouttes de la solution où on recherche le glucose, après avoir eu soin de neutraliser ou même d'alcaliniser cette solution ; il se produit immédiatement un précipité jaune rouge de sous-oxyde de cuivre. Cette réduction des sels cuivriques par le glucose a été indiquée par Trommer.

Depuis, bien des auteurs ont indiqué la composition de liqueurs cupropotassiques propres à donner cette réaction, et qui sont désignées sous les noms de liqueurs de Bareswill, Fehling, Violette, etc. Voici comment se prépare cette dernière qui est celle qui se conserve le mieux. Dans un ballon d'un litre, on introduit 500 grammes de lessive de soude à 24° B, et 200 grammes de sel de Seignette. On chauffe au bain-marie de façon à dissoudre le sel, puis on y verse une solution de 38,46 de sulfate de cuivre dans 140^{cc} d'eau distillée, enfin on complète exactement le volume à un litre.

3° On chauffe dans un tube à essai la liqueur à essayer avec quelques gouttes de potasse et un peu de sous-nitrate de bismuth. Celui-ci ne tarde pas à noircir par suite de sa réduction à l'état de bismuth métallique.

Ces trois réactions ne sont pas absolument caractéristiques du glucose ; ainsi l'aldéhyde les présente également; elles sont cependant suffisantes dans la plupart des cas pour s'assurer de la présence du glucose. Si l'on voulait rechercher cette substance dans un liquide complexe ou fortement coloré, il est bon d'ajouter d'abord de l'acétate de plomb qui est sans action sur le glucose, tandis qu'il précipite la plupart des matières étrangères. On opère sur la solution filtrée comme nous l'avons dit plus haut.

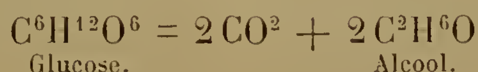
657. — Le dosage du glucose peut-être effectué par plusieurs procédés dont les plus importants sont basés sur le pouvoir réducteur ou sur le pouvoir rotatoire ainsi que sur le dédoublement du glucose par fermentation.

Le dosage du glucose par le polarimètre ne peut s'effectuer que dans des liqueurs ne renfermant aucune autre substance active sur la lumière polarisée, comme cela a lieu pour les urines, lorsque celles-ci ne renferment pas d'albumine. Il faut encore que ce liquide soit sensiblement incolore. Quand ces conditions sont remplies, ce procédé de dosage est précieux parce qu'il est très rapide et très précis. Nous le décrirons en détail plus loin à côté du dosage tout à fait semblable du sucre de canne.

La liqueur de Fehling peut servir à doser le glucose. La composition que nous lui avons attribuée plus haut, doit être légèrement modifiée. Au lieu de $36^{g}46$ de sulfate de cuivre par litre. il faut en mettre 40 grammes. Alors 1^{cc} de cette liqueur précipite exactement 5 milligrammes de glucose. Pour faire un dosage de cette substance, on introduit dans une fiole de verre mince 10^{cc} par exemple de la liqueur cupropotassique, on chauffe à l'ébullition, et on y fait couler peu à peu la liqueur à essayer contenue dans une burette graduée. A chaque addition, il se produit un précipité rouge. On s'arrête dès que la liqueur qui surnage ce précipité est entièrement décolorée. On sait alors que la liqueur renfermait 5 centigrammes de glucose dans un volume de la solution qui est indiquée par la burette.

Lorsque la solution de glucose renferme des matières étrangères, on est souvent forcé de le doser par fermentation. Voici alors comment on opère : On introduit un poids ou un volume connu de la solution dans une petite fiole à fond plat, portant un bouchon percé de deux trous. L'un reçoit un tube de sûreté, le second, un tube dessiccateur qui permet le libre dégagement

des gaz. On ajoute un peu de levure de bière, et on pèse tout l'appareil que l'on abandonne ensuite pendant 48 heures à la température de 25 à 30°. Le glucose contenu dans la solution, se dédouble d'après l'équation



$$\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} = 2\,CO^2 + \underset{\text{Alcool.}}{2\,C^2H^6O}$$

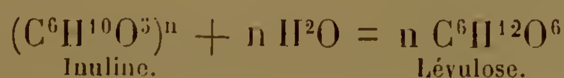
L'acide carbonique se dégage par le tube dessiccateur, et à la fin de l'opération, on déplace ce qui pourrait rester en mettant ce tube en communication avec un aspirateur. Comme l'acide carbonique représente les $\frac{11}{45}$ de glucose (sensiblement le $\frac{1}{4}$), on aura le poids du glucose contenu dans la solution introduite dans l'appareil, en pesant de nouveau l'appareil à la fin de l'opération, et multipliant par $\frac{45}{11}$ la perte de poids trouvée.

LÉVULOSE.

658. — Le lévulose est une substance isomérique avec le glucose, ayant des propriétés très voisines et qui l'accompagne très fréquemment. Il offre la propriété de rester très facilement en surfusion, aussi Bouchardat qui l'a découvert l'avait-il désigné sous le nom de sucre incristallisable. Son nom de *lévulose* rappelle une des propriétés qui le distinguent du glucose, à savoir qu'il est lévogyre; on a quelquefois appelé par opposition ce dernier *dextrose*.

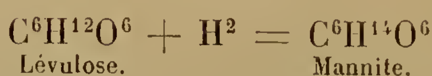
Le lévulose accompagne presque partout le glucose, mais, comme il est plus facilement attaquable, notamment par la fermentation, il disparaît le premier. On l'extrait généralement du sucre interverti. Pour cela, on abandonne à 60° une solution à 10 0/0 de sucre de canne, additionnée de $\frac{2}{1000}$ d'acide chlorhydrique. Au bout de 24 heures, le liquide refroidi à — 5 est additionné de six grammes de chaux éteinte par dix grammes de sucre employé, puis on agite. Le liquide se prend en une masse solide de lévulosate de calcium que l'on essore et que l'on lave avec de petites quantités d'eau glacée, puis que l'on décompose par l'acide oxalique étendu. La solution filtrée est mise à congeler de façon à séparer la majeure partie de l'eau, puis concentrée dans le vide (Ch. Girard).

On obtient immédiatement du lévulose pur par hydratation de l'inuline



$$\underset{\text{Inuline.}}{(C^6H^{10}O^5)^n} + n\,H^2O = \underset{\text{Lévulose.}}{n\,C^6H^{12}O^6}$$

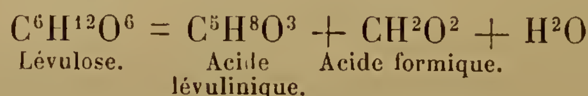
Le lévulose parfaitement pur cristallise en prismes soyeux et rayonnés, facilement solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool que le glucose. Il est lévogyre. Son pouvoir rotatoire est —106° à la température de 15°. Il offre les mêmes réactions que le glucose, réduit de même la liqueur cupropotassique et les sels de bismuth, et fermente également. L'hydrogène naissant le convertit en mannite



$$\underset{\text{Lévulose.}}{C^6H^{12}O^6} + H^2 = \underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{14}O^6}$$

Il renferme donc la même chaîne que le glucose ; mais il ne donne pas d'acide gluconique par l'action du brome et de l'eau, et se dédouble en bromoforme et acides oxalique et glycolique.

L'acide sulfurique étendu convertit le lévulose en acide lévulinique (Grote et Tollens)



$$\underset{\text{Lévulose.}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Acide lévulinique.}}{C^5H^8O^3} + \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} + H^2O$$

SACCHAROSE $C^{12}H^{22}O^{11}$

659. — Le sucre de canne est connu dès la plus haute antiquité en Chine et dans les Indes. Il commença à s'introduire en Europe à la suite des conquêtes d'Alexandre.

Le sucre est très répandu dans le règne végétal. La canne, la betterave, l'érable, le navet, la citrouille, en renferment de grandes quantités, et peuvent servir à son extraction. Les deux seules plantes que l'on utilise aujourd'hui pour cette extraction sont la canne et la betterave, et le sucre provenant de ces deux origines est identique quand il a été convenablement raffiné. La production du sucre est devenue aujourd'hui l'une des branches les plus importantes et les plus perfectionnées de l'industrie chimique : nous la décrirons après avoir étudié les propriétés du sucre, qui nous sont nécessaires pour bien saisir les détails de cette opération.

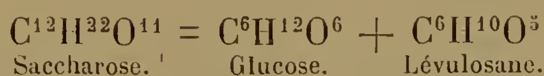


Fig. 50.

Le sucre cristallise en gros prismes clinorhombiques hémiédriques, ayant une densité de 1,606, inaltérables dans l'air sec, et anhydres. Ils deviennent phosphorescents quand on les broie dans l'obscurité. Le sucre se dissout dans $\frac{1}{3}$ de son poids d'eau froide, et dans l'alcool aqueux. Il est insoluble à froid

dans l'alcool absolu et l'éther. La solution aqueuse est dextrogyre $\alpha_D = +73°,8$.

Le sucre fond à 160° en un liquide clair, et se prend par refroidissement en une masse vitreuse (sucre d'orge), amorphe, qui devient peu à peu opaque en cristallisant. A 160°, il se convertit en un mélange de glucose et de lévulosane (Gélis)



$$\underset{\text{Saccharose.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Lévulosane.}}{C^6H^{10}O^5}$$

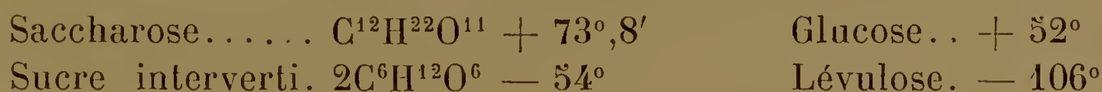
A une température plus élevée, le glucose se déshydrate à son tour en donnant de la glucosane, puis le sucre se décompose en dégageant du méthane, de l'oxide de carbone, de l'acide carbonique, de l'acétone, et laissant un charbon volumineux fréquemment employé dans les laboratoires sous le nom de charbon de sucre.

660. — La réaction qui domine l'histoire chimique du sucre est sa transformation par hydratation en un mélange de glucose et de lévulose



$$\underset{\text{Saccharose.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Lévulose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

Cette réaction est connue sous le nom d'*interversion du sucre*, parce que son pouvoir rotatoire, qui s'exerçait avant à droite, est à gauche dans le mélange de glucose et de lévulose, cette dernière substance étant plus active sur la lumière polarisée que le glucose, ainsi que le montrent les nombres suivants :



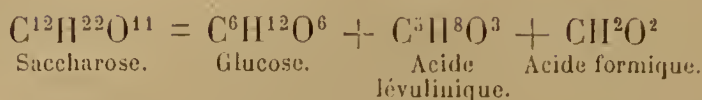
Saccharose......	$C^{12}H^{22}O^{11}$	$+ 73°,8'$	Glucose..	$+ 52°$
Sucre interverti.	$2C^6H^{12}O^6$	$- 54°$	Lévulose.	$- 106°$

L'interversion se produit très lentement à froid dans une solution aqueuse de sucre. Elle est plus rapide à 100°; elle est presque immédiate en présence des acides dilués. Enfin certains ferments peuvent intervertir le sucre; tel est un des ferments du suc pancréatique (Cl. Bernard), et un ferment soluble sécrété par la levûre de bière.

Le saccharose pur ne subit pas la fermentation alcoolique ; mais, en présence de levûre, il est dédoublé en mélange de glucose et de lévulose dont chacun subit la fermentation alcoolique.

L'acide sulfurique étendu chauffé pendant longtemps avec une solution de sucre, donne naissance à de l'acide lévulinique, formé

par destruction de la lévulose produite par l'interversion (Grote et Tollens).



$$C^{12}H^{22}O^{11} = C^6H^{12}O^6 + C^5H^8O^3 + CH^2O^2$$

Saccharose. Glucose. Acide lévulinique. Acide formique.

Le sucre de canne est moins facilement oxydable que le glucose; il ne réduit pas la liqueur cupropotassique si l'on se place dans les conditions que nous avons indiquées à propos de la recherche du glucose; mais on obtient un précipité si l'on fait bouillir quelque temps une solution de sucre avec la liqueur cupropotassique. D'après Possoz, si l'on sature d'acide carbonique la liqueur cupropotassique, on obtient un précipité de carbonate de cuivre, et la liqueur décantée, encore fortement colorée en bleu, précipite facilement par le glucose, et non par le saccharose, même à l'ébullition.

Le permanganate de potassium oxyde immédiatement le saccharose et le transforme en eau et acide carbonique. L'acide nitrique agit moins énergiquement, et donne, suivant la température, de l'acide saccharique ou de l'acide oxalique. L'acide sulfurique et le bioxyde de nanganèse donnent de l'acide formique.

661. — Le saccharose ne brunit pas par les alcalis avec lesquels il s'unit en formant des *sucrates*. Les sucrates alcalins peuvent être précipités par l'alcool sous forme d'un liquide sirupeux que l'acide carbonique décompose facilement en régénérant le sucre.

L'eau sucrée dissout des quantités de chaux considérables en donnant divers sucrates de calcium. Si l'on filtre la solution et qu'on la précipite pas l'alcool, on obtient un *sucrate monocalcique* $C^{12}H^{22}O^{11},CaO$, sous forme d'une masse blanche, cassante, facilement soluble dans l'eau. A l'ébullition, il se dédouble en donnant du *sucrate tribasique* $C^{12}H^{22}O^{11},3CaO$, et un *sucrate sesquicalcique* $2C^{12}H^{22}O^{11},3CaO$.

La baryte et la strontiane donnent naissance à des combinaisons analogues, seulement il est à remarquer que, tandis que c'est le sucrate tricalcique $C^{12}H^{22}O^{11}.3CaO$ qui est insoluble et se précipite par l'ébullition de la liqueur, ce sont les *sucrates monobarytique et bistrontique*



$$C^{12}H^{22}O^{11},BaO \quad \text{et} \quad C^{12}H^{22}O^{11},2SrO$$

qui se précipitent dans les mêmes conditions quand on remplace

la chaux par la baryte ou la strontiane. Le sucrate bistrontique, précipité à chaud, se dédouble par l'eau froide, en hydrate de strontiane peu soluble et *sucrate monostrontique* soluble $C^{12}H^{22}O^{11},SrO,5H^2O$. Nous verrons plus loin quel parti l'industrie a su tirer de ces diverses combinaisons.

On obtient un mélange de sucrate diplombique et triplombique en précipitant les sucrates de chaux correspondants par l'acétate de plomb, ou en additionnant de l'eau sucrée d'acétate de plomb et d'ammoniaque. Du reste, l'eau sucrée dissout de grandes quantités de litharge et attaque assez rapidement le plomb au contact de l'air, faits importants à connaître, car ces combinaisons offrent toutes les propriétés vénéneuses des composés de plomb (Peligot).

Le saccharose peut également s'unir avec les sels en formant des combinaisons définies, facilement cristallisables. Telle est la combinaison de sucre et de sel marin $C^{12}H^{22}O^{11},NaCl$, qui se dépose en cristaux déliquescents lorsque l'on évapore une solution de sucre contenant du chlorure de sodium (Peligot).

La facilité avec laquelle se produit cette combinaison a causé la ruine de sucreries établies sur le bord de la mer, qui exploitaient des betteraves riches en chlorure de sodium. La même difficulté s'est rencontrée en Auvergne, dans l'exploitation de betteraves croissant dans un terrain salé. Et cependant cette combinaison est fort peu stable. Lorsque l'on épuise les cristaux réduits en poudre par l'alcool, le sucre se dissout, et le sel reste insoluble (Vivien).

662. — Nous avons vu que le saccharose est un anhydride du glucose et du lévulose, qui sont alcools pentatomiques, et aldéhydes. Or il existe deux moyens de comprendre la formation d'un anhydride de tels corps : Ou bien la perte d'eau a lieu aux dépens de deux groupes alcooliques, ou bien d'un groupe aldéhydique



La première manière d'envisager le saccharose en fait un alcool octatomique, tandis que la seconde le caractériserait comme alcool décatomique. Aussi l'action des anhydrides acides sur le saccharose est-elle particulièrement intéressante.

L'anhydride acétique donne avec le saccharose des éthers mono, tétra, hexa et octacétique. Mais ce dernier $C^{12}H^{14}O^3(C^2H^3O^2)^8$, est le terme le plus élevé que l'on puisse obtenir, ce qui tend à

faire admettre la première formule. On comprend cependant difficilement que le saccharose, qui doit être alors une dialdéhyde soit moins réducteur que le glucose.

Les saccharoses acétiques dont nous venons de parler sont tous des corps amorphes, insolubles dans l'éther et la benzine. Les premiers sont solubles dans l'eau, les deux derniers y sont insolubles.

663. — La recherche et le dosage du sucre de canne, très simples quand on opère sur des solutions presque pures, peuvent offrir les plus grandes difficultés quand on opère sur des liquides très complexes. Le procédé suivant est généralement applicable. Le liquide, neutralisé exactement, est additionné de noir animal, puis porté à l'ébullition, filtré et additionné d'un lait de chaux et porté de nouveau à l'ébullition. On recueille le précipité que l'on lave à l'alcool faible, puis que l'on décompose par l'acide carbonique après l'avoir délayé dans l'alcool; celui-ci abandonne par évaporation le saccharose à peu près pur. Pour le caractériser, on s'assure d'abord qu'il ne réduit pas la liqueur cupropotassique, puis on le fait bouillir avec l'acide chlorhydrique étendu; la liqueur, neutralisée par la potasse, doit présenter toutes les réactions du glucose.

On peut aussi dissoudre la substance dans l'acide sulfurique concentré, et ajouter quelques gouttes d'acide glycocholique. Il se produit une belle coloration pourpre.

On peut doser le saccharose comme le glucose, au moyen de la liqueur de Fehling. On fait une première détermination du pouvoir réducteur a de la liqueur primitive ; puis on intervertit le sucre en le faisant bouillir quelques instants avec l'acide chlorhydrique, et on détermine de nouveau le pouvoir réducteur b. La différence b-a indique la quantité de saccharose. La composition de la liqueur cupropotassique doit être légèrement modifiée. Elle ne doit renfermer que 36 gr. 46 de sulfate de cuivre par litre. Alors 1^{cc} de la liqueur précipite exactement 5 milligrammes de saccharose.

Le dosage du saccharose se fait habituellement en déterminant le pouvoir rotatoire de la solution ; l'appareil le plus employé est le *saccharimètre de Soleil* qui se compose de deux nicols servant l'un d'analyseur a, l'autre de polariseur n, entre lesquels se trouvent placés : 1° une plaque à double rotation p, composée de deux

quartz (1), droit et gauche, imprimant chacun à une moitié du faisceau polarisé une rotation de 90° pour les rayons jaunes; 2° un compensateur *r* formé de deux prismes de quartz, glissant l'un sur l'autre de façon à produire par leur superposition une lame de quartz à faces parallèles, mais d'épaisseur variable; 3° enfin un tube de cuivre T de 20^{cm} de longueur, terminé à ses extrémités par deux plaques de verre bien parallèles, et recevant la solution à analyser.

Si l'on éclaire l'appareil avec la lumière blanche et que l'on regarde sans mettre de liquide actif dans le tube, le champ de l'appareil paraît divisé en deux moitiés de même couleur, quand le compensateur est au zéro. A ce moment, les rayons jaunes sont éteints et la couleur que l'on appelle *teinte sensible* est gris rose. Mais si l'on vient à mettre dans le tube une solution sucrée, une des moitiés du champ se colore en bleu et l'autre en rouge. On fait alors glisser l'un sur l'autre les deux prismes du compensateur, jusqu'à ce que l'on soit revenu à la teinte sensible; à ce moment, la rotation produite par la colonne liquide est égale et en sens inverse de celle que produit le compensateur. Celui-ci est gradué de façon que 100 divisions correspondent à une solution renfermant 16 gr. 471 de sucre par litre.

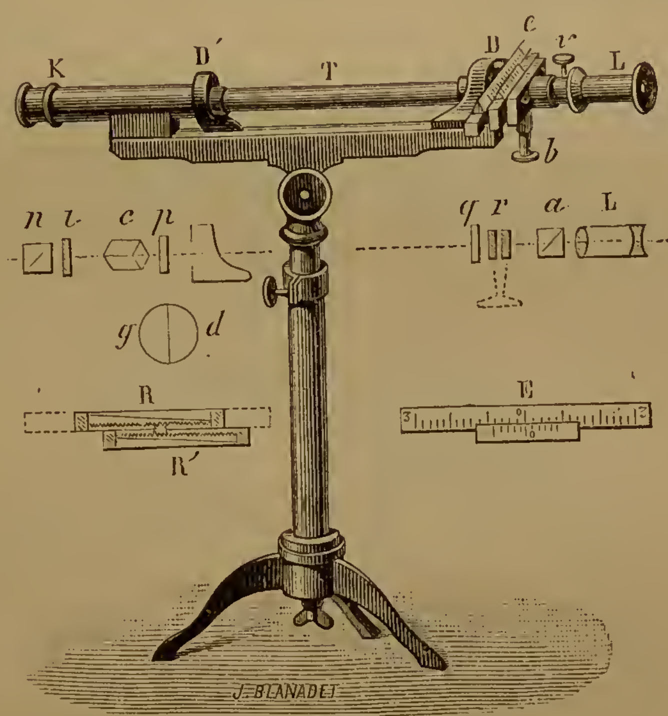


Fig. 51.

Pour doser le sucre, on dissout dans 100^{cc} d'eau, 16 gr. 471 de la substance primitive, et on introduit la solution dans le tube du saccharimètre; puis on ramène au moyen du compensateur l'appareil à la teinte sensible. Le nombre de divisions du compensateur indique la proportion en centièmes du saccharose dans l'échantillon employé.

Si la substance à analyser renferme en même temps du glucose, le problème est un peu plus compliqué. La déviation observée *a*

(1) Tous ces quartz sont taillés perpendiculairement à l'axe.

est la somme des déviations x et y effectuées par le saccharose et le glucose

$$x + y = a$$

On chauffe alors la solution avec $\frac{1}{10}$ de son volume d'acide chlorhydrique de façon à intervertir le saccharose, puis on note de nouveau la déviation a'. Celle-ci est la différence entre la déviation $r\,x$ produite par le sucre, et celle produite par le glucose y. Mais comme on a étendu la première solution de $\frac{1}{10}$ d'acide chlorhydrique, on aura l'équation

$$y - rx = \frac{11}{10}\,a.$$

Ces deux équations permettent de calculer x et y à condition que r soit connu. Or, d'après les expériences de Biot sur le saccharose pur, ce coefficient est égal à 0,38 pour l'acide chlorhydrique au $\frac{1}{10}$ et à la température de 22°. On a donc ainsi toutes les données voulues pour calculer la quantité de saccharose contenue dans la solution.

INDUSTRIE DU SUCRE.

664. — L'industrie du sucre comprend deux parties bien distinctes : l'extraction du sucre brut et le raffinage. Or l'extraction diffère beaucoup suivant la nature de la plante qui fournit le sucre, tandis que le raffinage est le même dans tous les cas. La canne à sucre et la betterave sont aujourd'hui les deux seules sources utilisées de saccharose, et les conditions d'extraction sont bien différentes. La canne fournit un suc (*vesou*) riche en sucre et ne renfermant presque pas de matières extractives solubles ; au contraire, la betterave contient moins de sucre et beaucoup plus d'impuretés. Aussi n'est-ce que grâce à toutes les ressources de la science que le sucre de betteraves peut être livré à aussi bas prix que le sucre de canne.

Voici la conposition moyenne des sucs de canne et de betteraves.

	CANNES.	BETTERAVES.
Eau	72,1	85
Sucre	17,7	10
Ligneux	9,9	2,5
Sels	0,2	
Matières organiques	0,1	2,5

Cependant, depuis quelques années, on est parvenu à obtenir, par sélection des graines, d'après une méthode due à M. Vilmorin, en choisissant comme porte-graines les betteraves les plus riches, des betteraves à sucre renfermant de 15 à 19 p. 100 de sucre, la proportion de matières étrangères restant la même, la quantité d'eau seule se trouve diminuée.

FABRICATION DU SUCRE DE CANNE.

665. — La canne à sucre (*saccharum officinale*), est une graminée de 3 à 4 mètres de haut, originaire des Indes, transportée de là en Amérique ou sa culture a pris aujourd'hui un développement considérable. Elle est récoltée avant sa floraison, et écrasée dans des moulins composés de 3 gros cylindres en

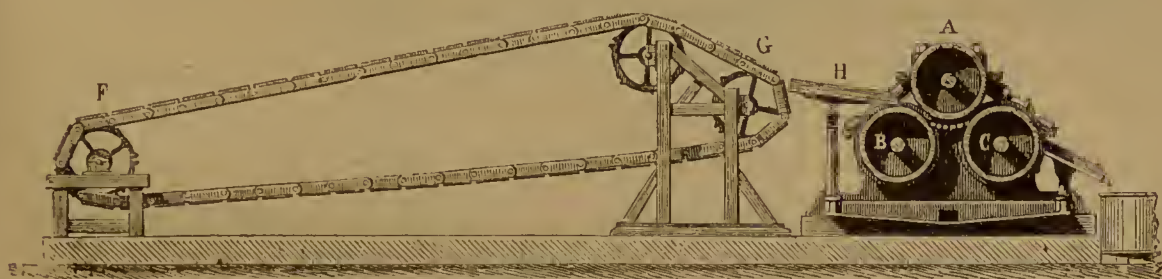


Fig. 52.

fonte (fig. 52) qui peuvent être à volonté rapprochés plus ou moins les uns des autres. Les cannes sont amenées par le tablier sans fin FG sur la plaque H, puis entre les cylindres A et B. De là elles passent entre les cylindres A et C plus rapprochés que les précédents. Le vesou qui s'écoule pendant cette pression, est recueilli dans des bacs. Il représente entre 70 et 80 p. 100 de celui que renferme la canne. La canne exprimée, ou *bagasse*, est employée comme combustible.

Le vesou est facilement altérable, aussi le chauffe-t-on immédiatement avec deux à trois millièmes de chaux (*défécation*) à 90° environ. Il se sépare une écume contenant les matières albuminoïdes, des matières grasses, des matières colorantes, des sels de chaux. On l'enlève à mesure qu'elle se forme, puis on filtre le liquide sur une étoffe de laine et on l'évapore rapidement dans de larges bassines, ou mieux dans le vide, jusqu'à consistance de sirop. Ce sirop est alors versé dans des tonneaux percés de trous

bouchés par des faussets et abandonné à cristallisation. Au bout de quelques jours, on débouche les trous pour laisser écouler la partie incristallisable, et le sucre brut est séché et expédié aux raffineries sous le nom de *cassonnade*.

Le sirop que l'on a décanté, de nouveau concentré à plusieurs reprises, laisse déposer encore de la cassonnade, et la partie définitivement incristallisable est utilisée sous le nom de *mélasse*. Elle sert principalement à la fabrication du rhum.

EXTRACTION DU SUCRE DE BETTERAVES.

666. — Deux grands procédés se partagent aujourd'hui la fabrication du sucre. Le procédé par *expression* et celui par *diffusion*, ce dernier tendant à être seul appliqué aujourd'hui.

La betterave, *Beta vulgaris*, est une salsolacée à racine charnue, riche en sucre et bisannuelle. On cultive de préférence en France la « betterave blanche de Silésie améliorée, » et pour la sucrerie, on doit planter ces betteraves serrées ($44^{cm}/20$) de façon à obtenir des betteraves petites, mais riches en sucre. Enfin, elles doivent être récoltées la première année de la culture et peuvent être conservées en silos pendant l'hiver.

α. *Procédé par expression.* — Les betteraves sont d'abord râpées en les faisant tomber sur des cylindres garnis de lames de scie tournant avec une grande vitesse, puis cette pulpe est exprimée soit au moyen de presses hydrauliques d'une grande puissance, soit mieux en la faisant passer dans des presses continues de différents systèmes (Presses Champonnois, Poizot).

Les presses ne permettent jamais d'extraire la totalité du sucre contenu dans la betterave. C'est ainsi que l'on perd de 20 à 30 kil. de sucre pour 1000 kil. de betteraves traitées, tandis que le procédé par diffusion ne laisse dans la pulpe que 2 à 3 kil. de sucre.

β. *Procédé par diffusion.* — Les betteraves sont d'abord découpées en lames minces par un coupe racines (fig. 53) formé par une série de couteaux circulaires qui les divisent en tranches d'égale épaisseur (*cossettes*).

Ces cossettes descendent ensuite dans de grands cylindres (diffuseurs) où elles sont soumises à un épuisement méthodique. Chaque diffuseur se compose d'un vase cylindroconique en tôle

(fig. 54) de 2 à 3 mètres cubes de capacité portant à sa partie supérieure une ouverture de remplissage A et à sa partie inférieure un trou de vidange L qui permet de faire sortir les cossettes épuisées. Le liquide arrive à la partie supérieure par les soupapes JCE, et sort à la partie inférieure après avoir agi sur les cossettes.

Enfin ces diffuseurs sont réunis en batteries de 11 à 12 comme

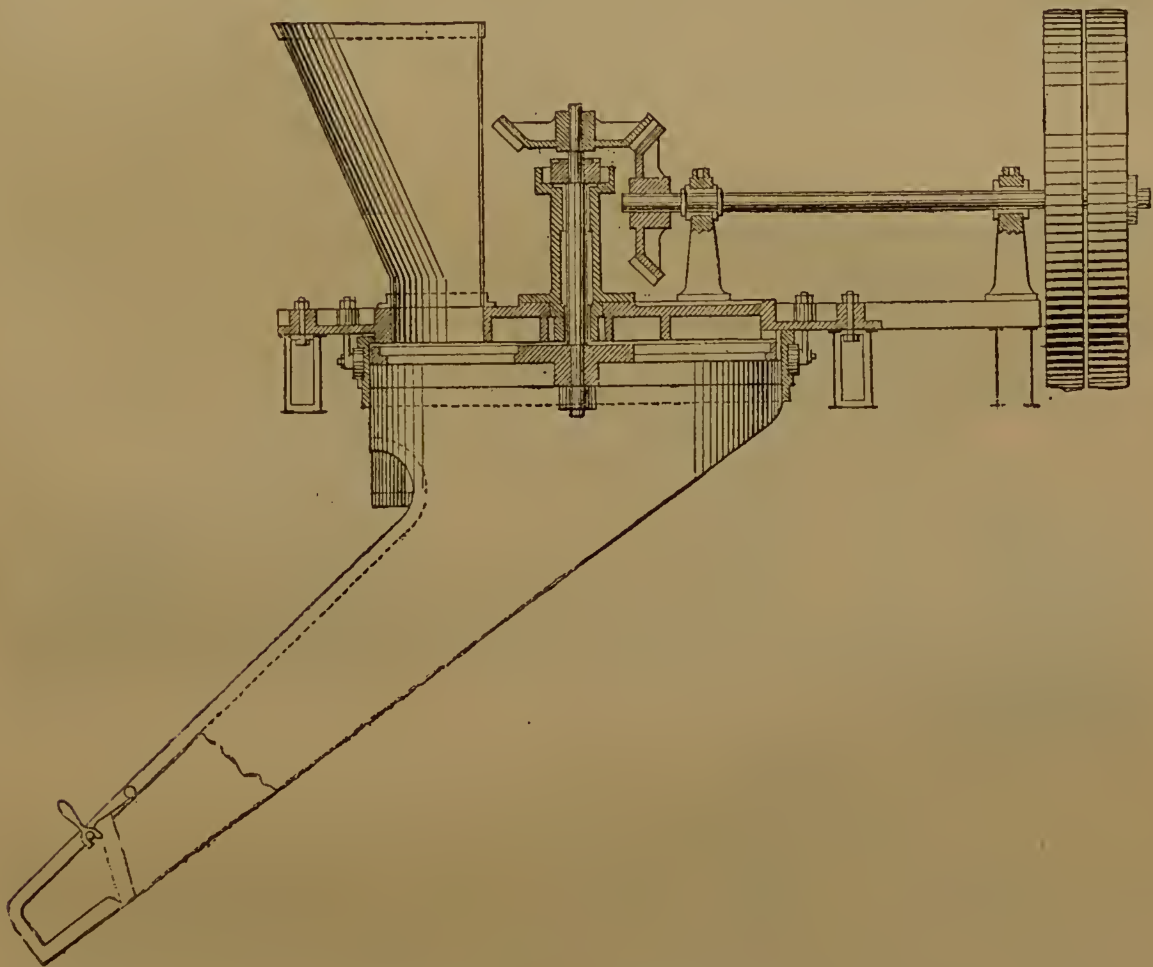


Fig. 53. — Coupe-racines.

l'indique la figure 55. Pour que la diffusion du sucre s'opère dans de bonnes conditions, il importe que la température des liquides soit comprise entre 56 et 75°, pour obtenir ce résultat, il est nécessaire soit d'injecter de la vapeur dans les diffuseurs, soit de réchauffer les liquides dans leur passage d'un diffuseur à l'autre. On effectue ainsi une série de lavages méthodiques, où la même eau passe d'abord sur les cossettes les plus épuisées, puis sur d'autres de plus en plus riches, et finalement sur des cossettes fraîches.

Le seul inconvénient de ce procédé est de fournir un jus plus

dilué que celui de la presse, mais cet inconvénient est compensé et au delà par le rendement plus fort que l'on obtient, et par la suppression des presses hydrauliques, appareils coûteux et qui exigent un personnel considérable. Enfin, ce procédé est seul appliqué depuis que l'impôt est perçu directement sur la betterave, le fabricant ayant intérêt à extraire la totalité du sucre pour lequel il a été imposé.

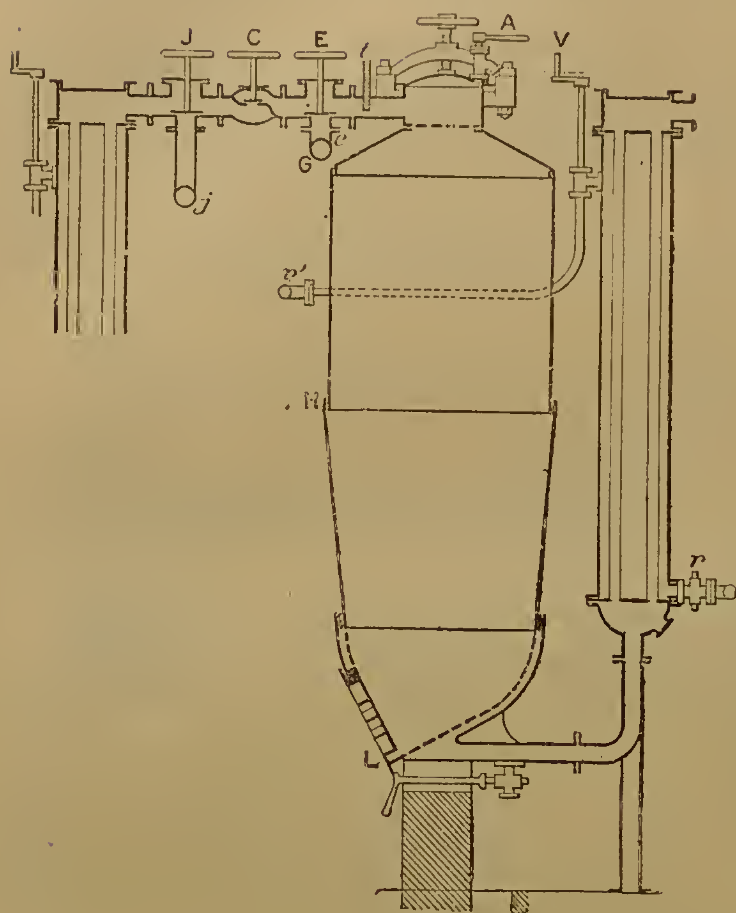


Fig. 54. — Coupe d'un diffuseur.

La figure 55 représente un atelier de diffusion. Les betteraves, versées dans le coupe-racines C par une chaîne de godets sans fin 4, sont distri-

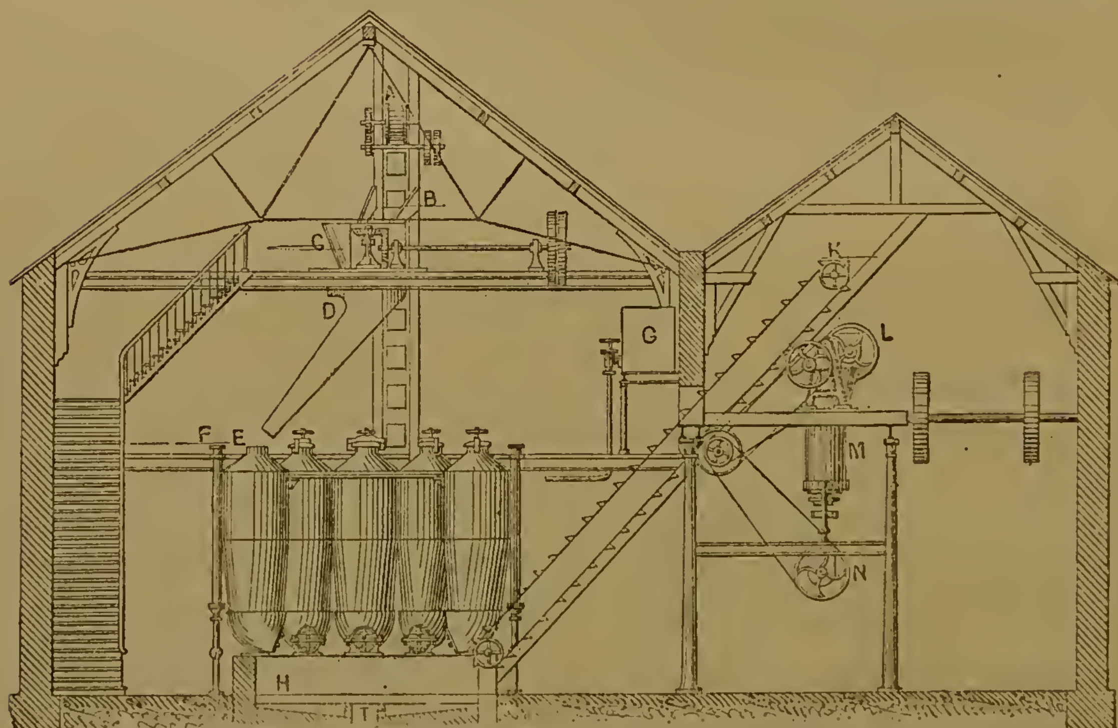


Fig. 55. — Coupe d'un atelier de diffusion.

buées dans les diffuseurs E. Les cossettes épuisées, remontées par l'élévateur K, sont comprimées dans la presse M, et le liquide qui s'en écoule est réuni au liquide de diffusion.

667. — *Traitement des jus sucrés.* — Les liquides obtenus par l'un ou l'autre procédé sont beaucoup plus impurs que les vesous de canne ; ils sont mis immédiatement à déféquer avec un excès de chaux pour leur enlever la totalité des matières azotées. Ce procédé donnant lieu à une perte notable de sucre qui passerait à l'état de sucrate de calcium, Kuhlman a proposé de décomposer par l'acide carbonique le sucrate formé. Nous représentons ici l'appareil Rousseau destiné à cet usage. L'acide carbonique est produit

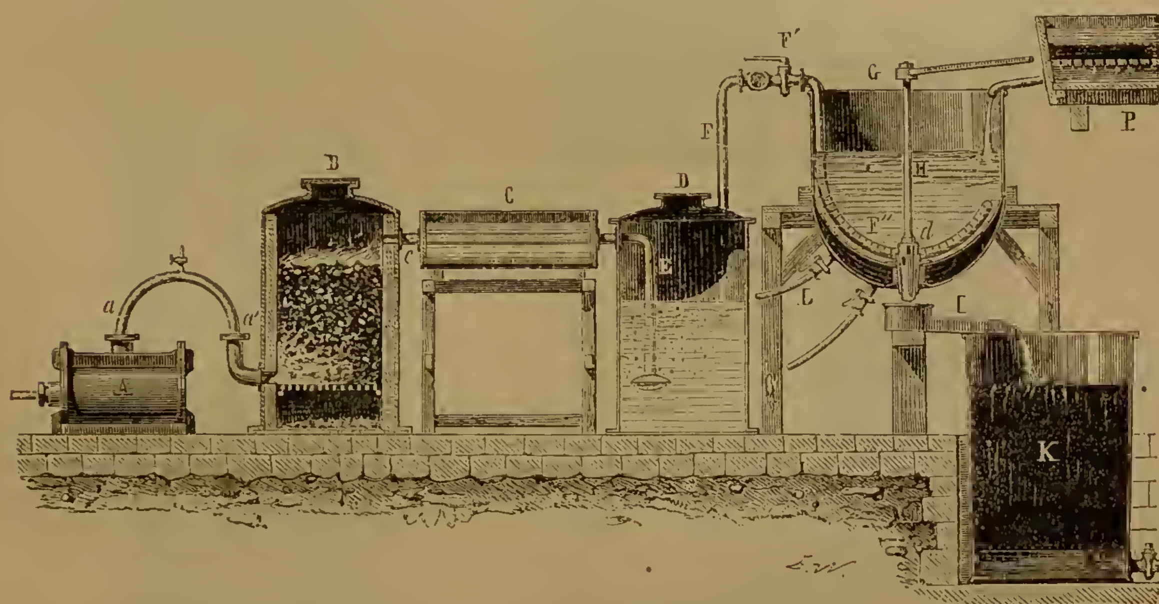


Fig. 56. — Chaudière à carbonater.

en B (fig. 56) par la combustion du coke dans un courant d'air forcé envoyé par la pompe A. Les gaz de la combustion se refroidissent en C, se lavent en D, et viennent en G barbotter dans une chaudière où se trouve le liquide déféqué avec un excès de chaux. Il se produit du carbonate de calcium insoluble et du sucre.

On emploie plus fréquemment aujourd'hui un procédé proposé par Perrier et Possoz qui est connu sous le nom de procédé par double carbonatation. Le jus de betteraves est traité par un grand excès de chaux (2 à 3 p. 100). On élève la température à 40°, et on fait passer un courant d'acide carbonique en élevant la température à 70°.

Quand le liquide ne renferme plus que $\frac{1}{1000}$ de chaux, on porte à 99°, sans atteindre l'ébullition et on laisse déposer le carbonate de calcium qui a entraîné les matières azotées. Il est très impor-

tant de se maintenir dans les limites de température que nous venons d'indiquer, sans quoi on redissout une partie des matières précipitées.

Le liquide est alors décanté, additionné de $\frac{5}{1000}$ de chaux et porté à l'ébullition, puis on y dirige un courant d'acide carbonique jusqu'à ce que toute la chaux soit éliminée, enfin on décante le liquide.

Le jus clair est alors filtré sur du noir animal. Les filtres, connus sous le nom de filtres Dumont (fig. 57), se composent de grands cylindres en tôle de 2 à 4 mètres de hauteur, contenant

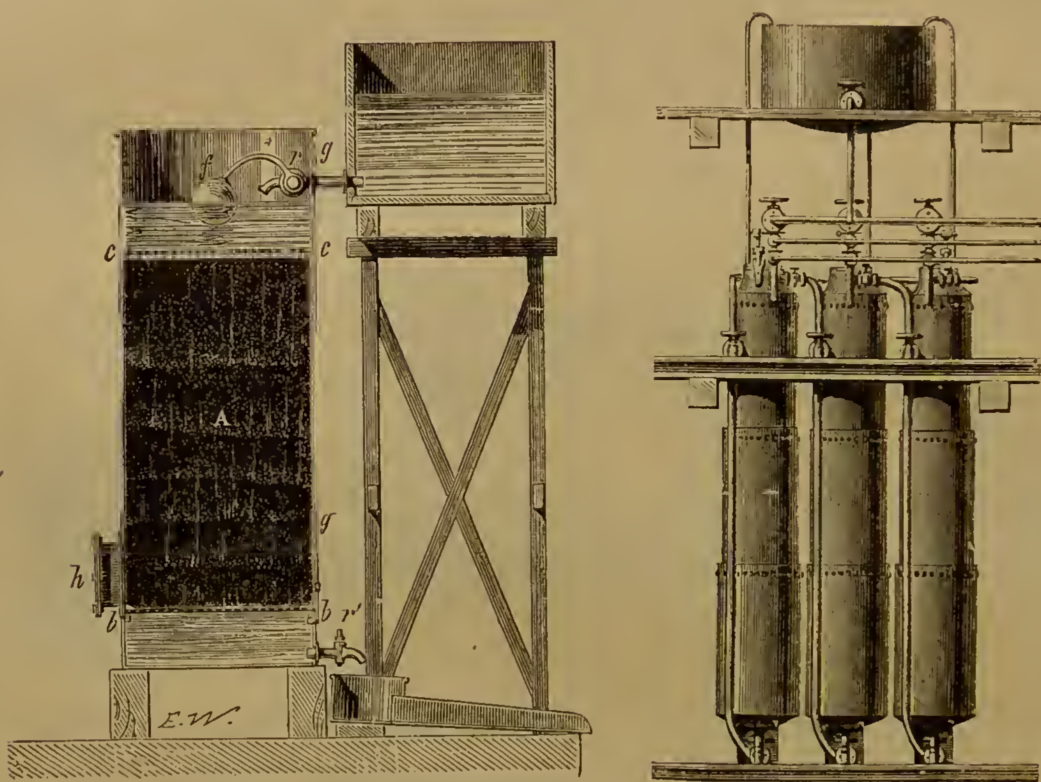


Fig. 57. — Filtres à noir.

environ 4,000 kilogrammes de noir animal. Le jus traverse lentement ce filtre, s'y décolore en partie, puis passe dans un second et dans un troisième filtre semblable. Il était autrefois évaporé rapidement dans des chaudières plates chauffées par un courant de vapeur qui traversait un serpentin placé dans le fond. Pendant cette évaporation, une partie du sucre était toujours décomposée avec formation de matières brunes que l'on devait enlever par une nouvelle filtration sur du noir. Aussi est-il bien préférable d'évaporer ce liquide dans un vide partiel à une température qui ne dépasse pas 60°.

Nous représentons ici la coupe d'un de ces appareils de concentration (fig. 58). Il se compose d'une chaudière en tôle *a* munie de

3 serpentins superposés *b*, *c*, *d*, dans lesquels on peut injecter de la vapeur. Elle communique avec un condenseur *e* dans lequel on fait le vide par une pompe aspirante, et où on fait tomber un courant d'eau froide destiné à refroidir les vapeurs. On introduit le liquide sucré par le tube *r* et on fait arriver la vapeur dans les serpentins de façon à porter la masse à l'ébullition. A mesure que la concentration s'opère, on fait rentrer de nouvelles quantités de sirop par le tube *r* jusqu'à ce que la chaudière soit pleine de sirop prêt à cristalliser. On fait alors couler celui-ci dans de grands bacs où la cristallisation s'effectue.

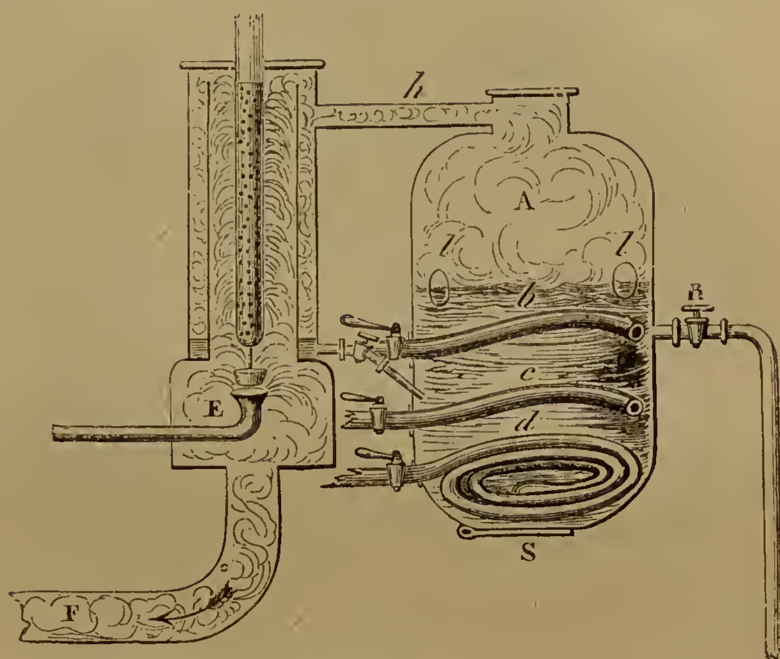


Fig. 58. — Chaudières de concentration.

Cuite en grains. — On peut avec avantage opérer cette cristallisation dans la chaudière à cuire elle-même par le procédé suivant : Le sirop, concentré dans le vide à une température de 80°, ne tarde pas à former une solution sursaturée ; on y projette alors quelques cristaux, et on alimente doucement la chaudière avec du sirop, pour faire grossir ces cristaux. Le sucre ainsi obtenu est moins coloré, et est quelquefois directement livré au commerce sous le nom de *sucre cristallisé*.

Appareil à triple effet. — La concentration des jus sucrés dans des chaudières entraîne une forte dépense de combustible, qui peut être réduite notablement par l'emploi de l'appareil à triple effet (fig. 59).

Il se compose de 3 chaudières garnies intérieurement de tubes de cuivre où l'on peut faire circuler de la vapeur; une seule est chauffée directement, les deux autres étant chauffées par les vapeurs qui s'échappent de la chaudière voisine. Il s'en suit que la température de la chaudière A étant environ à 60°, la chaudière B sera à 45°, et la chaudière C à 30° seulement. Pour que l'évaporation ait lieu d'une manière égale, malgré ces différences de

température, on maintient dans la chaudière C une diminution

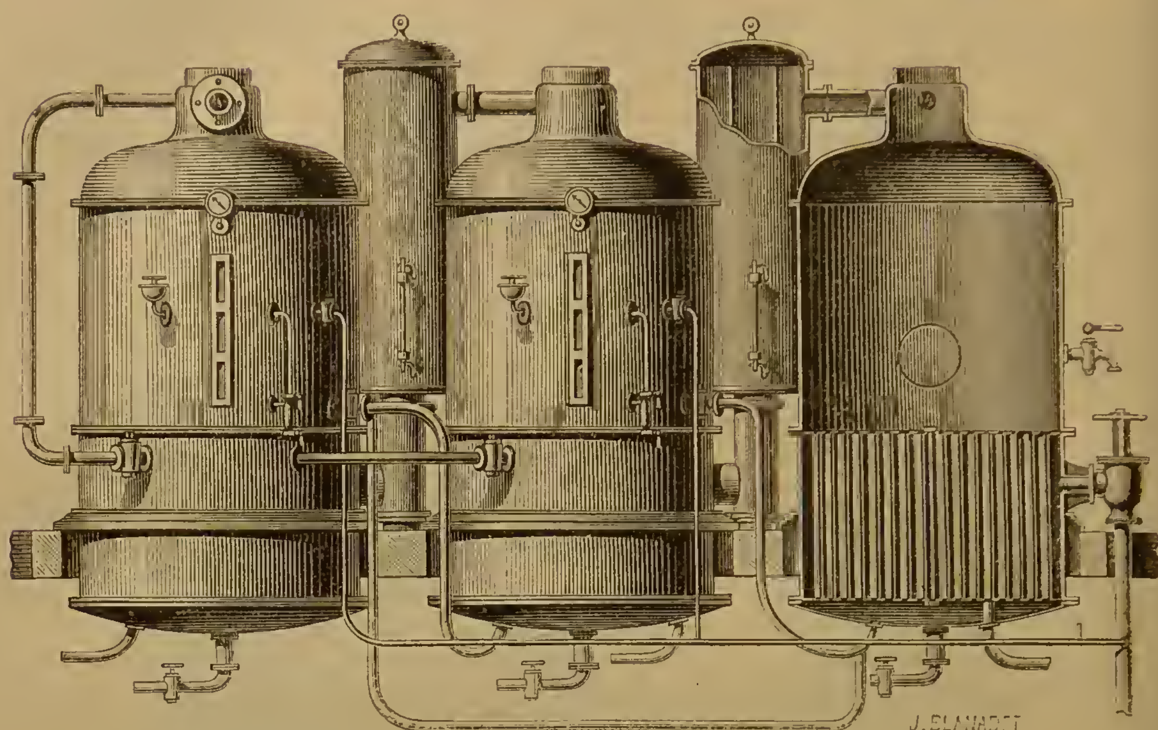


Fig. 59. — Appareil à triple effet.

de pression de 650 millimètres, tandis qu'elle n'est que de 380 millimètres dans la chaudière B, et de 109 millimètres en A. Le jus sucré entre dans la chaudière C avec une teneur de 10 à 12 p. 100 de sucre, suit une marche inverse de celle des vapeurs, et sort de la chaudière A avec une teneur de 25 à 30 p. 100. On le passe sur le noir, et on achève la concentration et la cristallisation dans les appareils à vide que nous avons décrits plus haut.

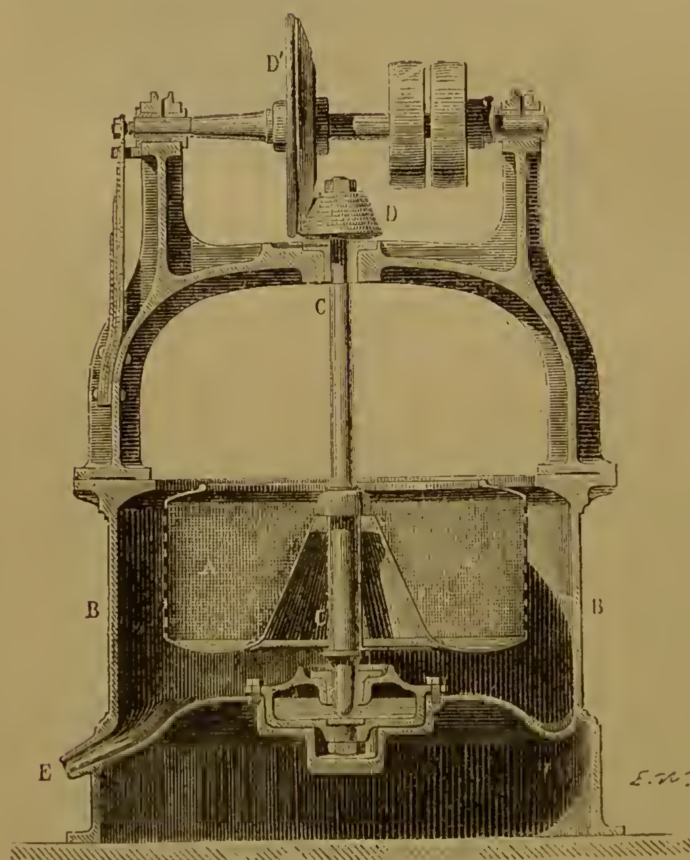


Fig. 60. — Turbine.

Clairçage des cristaux. — Les cristaux de sucre sont encore empâtés de sirop et d'une petite quantité de mélasse. On les essore

dans une turbine formée d'une cage en toile métallique AA qui tourne autour de l'axe CC avec une vitesse de 1200 tours à la minute (fig. 60). Le sucre est projeté contre les parois de la cage que la mélasse traverse, tandis que les cristaux restent à l'intérieur. On ajoute alors pendant la marche de la turbine un peu de sirop blanc (*clairce*) et on fait passer dans le panier un courant de vapeur. La vapeur fluidifie la mélasse qui est entraînée par la claircе. On obtient ainsi du sucre blanc renfermant $\frac{995}{1000}$ de sucre pur.

Les égouts sont de nouveau concentrés et le sucre qui se dépose est purifié à la turbine. Enfin, quand ils sont devenus incristallisables, ils constituent les mélasses. Nous verrons plus loin, § **669**, quel traitement on peut leur appliquer.

RAFFINAGE DES SUCRES BRUTS.

668. — Les sucres bruts qu'ils proviennent de la canne ou de la betterave, sont encore colorés et doivent subir de nouvelles purifications avant d'être consommés. On les place d'abord avec 30 p. 100 de leur poids d'eau dans une chaudière à double fond semblable à celle qui sert à la défécation, et quand le sucre est dissous, on y délaye de 3 à 5 p. 100 de noir animal, puis on y projette 1 p. 100 environ de sang de bœuf frais. Celui-ci se coagule en formant une écume qui englobe toutes les particules en suspension, et le sirop, devenu clair, peut alors être filtré.

Le sang de bœuf introduit dans le sirop différentes matières organiques qui le rendent facilement altérables; aussi a-t-on cherché à le remplacer par d'autres matières susceptibles également d'entraîner le noir et les impuretés; tel est le phosphate d'ammoniaque (Procédé Lagrange), qui en présence d'un sirop alcalin par excès de chaux donne un précipité de phosphate tricalcique; telle est également l'alumine en gelée qui clarifie rapidement le sirop et le décolore facilement.

La filtration du sirop s'effectue dans des appareilsconnus sous nom de *filtres Taylor*. Ils se composent d'une caisse en bois à double fond dans laquelle sont tendus verticalement des sacs de coton peluché contenant à leur intérieur une claie en osier qui les empêche de s'affaisser et dont la partie inférieure communique avec le double fond. Le liquide, versé dans la cuve, filtre donc de dehors en dedans, ce qui facilite le nettoyage. Il passe ensuite

de nouveau sur une batterie de filtres à noir animal (fig. 61), puis est concentré à une température qui ne dépasse pas 70° dans des appareils analogues à ceux que nous avons décrits plus haut. Quant le sirop marque 42 à 43 B. on le chauffe à 80°, et on le

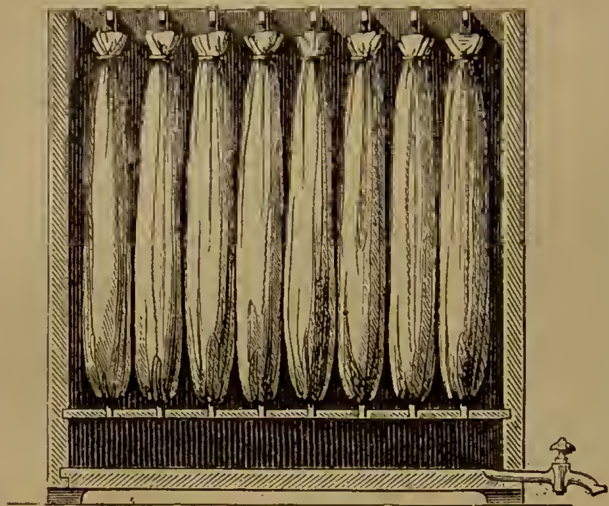


Fig. 61. — Filtre Taylor.



Fig. 62. — Forme à pain de sucre.

verse dans des *formes* en terre cuite dont le sommet est percé d'un trou que l'on ferme momentanément avec un linge. Au bout de 24 heures, on enlève ce linge, et la partie non solidifiée s'écoule dans de petits pots placés sous la forme. L'égouttage dure 3 ou

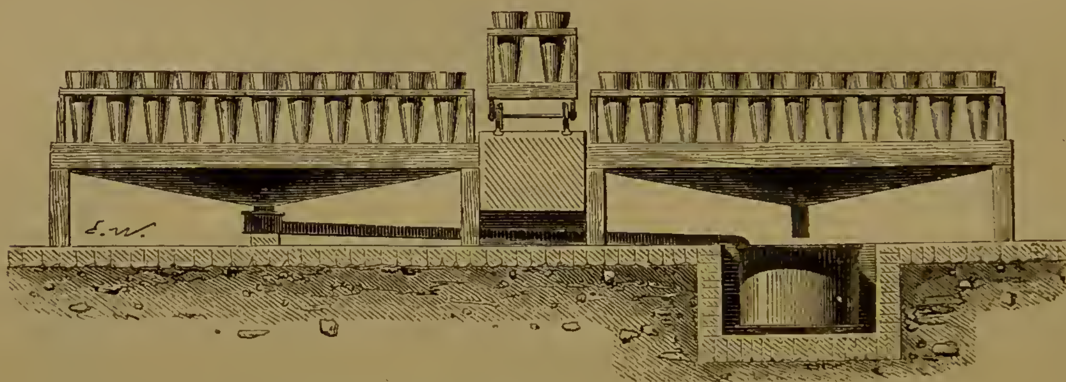


Fig. 63. — Égouttage des pains de sucre.

4 jours environ, à la température de 25 à 30°, mais on peut l'accélérer beaucoup en disposant les formes sur un grand réservoir où l'on peut faire le vide. L'air traverse alors le sucre, entraînant avec lui le sirop, et l'égouttage dure une heure à peine. On verse alors sur le sucre du sirop parfaitement pur (*clairce*) et on l'égoutte une seconde fois (*clairçage*), puis on sort le pain de sucre de sa forme et on le dessèche pendant plusieurs jours à une température de 50 à 55°.

On voit combien sont nombreuses et compliquées les opérations de préparation du sucre; il faut remarquer cependant que le raffinage et le traitement des jus sucrés se composent l'un et l'autre de 4 opérations à peu près semblables : 1° défécation ou clairçage qui enlève à l'état d'écumes les matières coagulables et les impuretés en suspension; 2° filtration sur le noir; 3° concentration et cuite du sirop; 4° cristallisation et égouttage.

Outre le sucre en pain, on trouve dans le commerce le *sucre candi* en cristaux volumineux, que l'on obtient en déféquant le sirop avec des blancs d'œufs, puis le passant sur le noir, le concentrant à 40° et l'abandonnant pendant 10 jours à 60° dans des bassines où l'on a tendu des fils autour desquels le sucre vient cristalliser.

TRAITEMENT DES MÉLASSES.

669. — La fabrication du sucre laisse une certaine quantité de mélasses que l'on ne peut faire cristalliser ; il s'en produit également pendant le raffinage. Ces mélasses contiennent encore une notable quantité de saccharose que l'on peut en extraire par deux procédés principaux, imaginés tous deux par Dubrunfaut.

COMPOSITION DES MÉLASSES A 40° B. :

Saccharose	48
Sels	14
Matières organiques	12
Glucose	0,5
Eau	25,5

Une partie de sels ou de matière organique empêchent deux de sucre de cristalliser.

Le procédé dit à l'*osmose* est fondé sur ce fait que les sels minéraux, qui empêchent la cristallisation du sucre dialysent beaucoup plus vite que le saccharose. Si donc on met en contact à travers une membrane animale de la mélasse et de l'eau pure, celle-ci enlèvera les sels minéraux à la mélasse, qui pourra cristalliser après concentration. L'*osmogène* de Dubrunfaut est essentiellement formé de cinquante cadres en bois A, A, placés verticalement dans une grande caisse de chêne et serrés les uns contre les autres par des écrous C (fig. 64). Chacun de ces cadres est muni d'une feuille de papier parchemin de façon que la caisse est divisée ainsi en cinquante-deux compartiments. Les compartiments pairs communiquent par la partie supérieure avec un réservoir plein de

mélasse chaude et les impairs sont traversés par un courant d'eau à 80°, qui arrive par la partie inférieure. Le courant de mélasse doit être suffisamment lent pour qu'elle mette environ quatre heures à parcourir l'appareil. Elle cède à l'eau environ les $\frac{2}{3}$ de ses sels et 2 p. 100 de sucre. Elle est ensuite concentrée et laisse cristalliser 16 à 18 p. 100 de sucre.

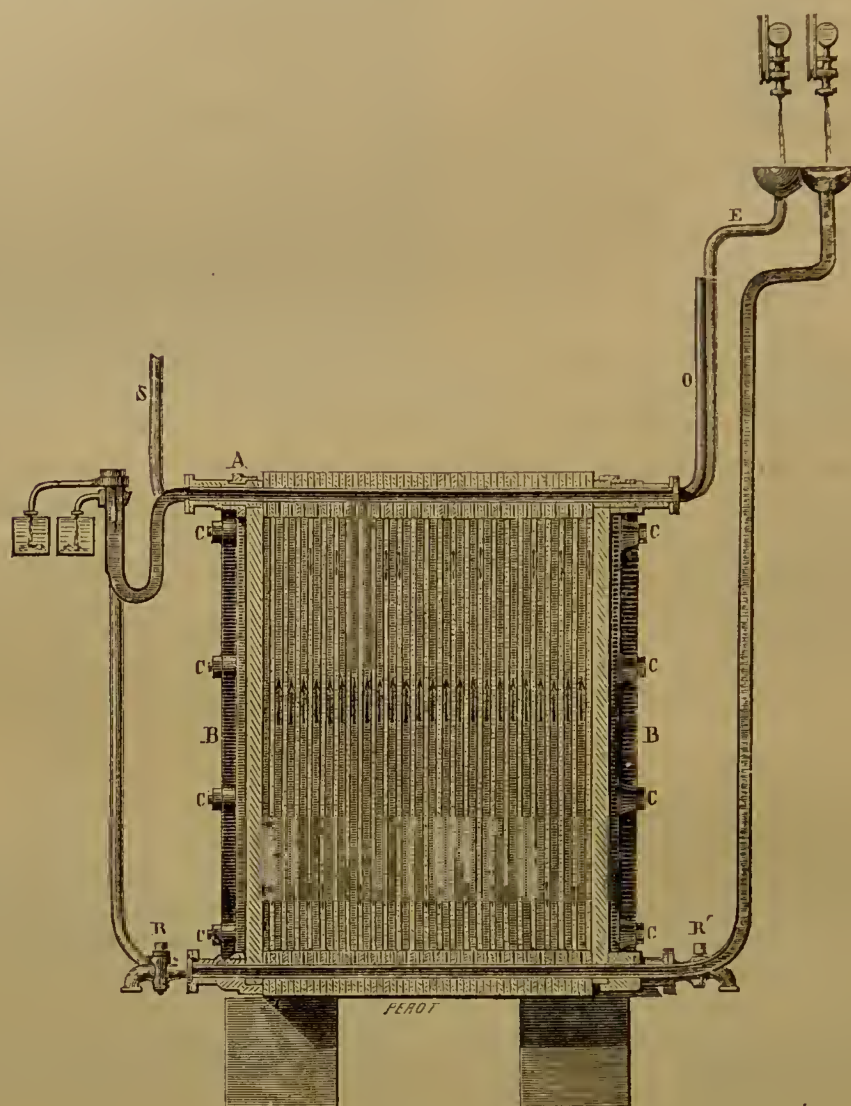


Fig. 64.

Le second procédé consiste à engager le sucre dans une combinaison insoluble soit avec la baryte, soit avec la strontiane ou la chaux. La baryte est plus avantageuse puisqu'elle n'exige qu'une molécule de baryte pour une de sucre, tandis que la chaux demande trois molécules de chaux pour une de sucre; de plus le sucrate tricalcique est sensiblement soluble dans l'eau de chaux; mais la baryte est d'un prix relativement élevé, et ne peut être régénérée commodément. C'est aujourd'hui la strontiane qui est préférée pour le désucrage des mélasses. Le strontiane forme avec le sucre

deux combinaisons (§ 661) : un sucrate bistrontique insoluble qui se produit à la température de l'ébullition et que l'eau froide dédouble en hydrate de strontium peu soluble et saccharate monostrontique soluble. Voici comment on opère pour utiliser ces propriétés. On dissout dans une cuve munie d'un serpentin barbotteur de l'hydrate de strontiane dans de l'eau, puis on ajoute alternativement la mélasse et l'hydrate de strontiane en faisant passer le courant de vapeur qui porte la masse à l'ébullition en la remuant continuellement. Il se dépose du sucrate bistrontique. Aussitôt la précipitation achevée, on envoie la masse filtrer sur des claies garnies de toile, et on lave le précipité avec une solution saturée et chaude de strontiane. Quand le précipité n'est presque plus coloré, on le lessive à l'eau froide dans des lessiveurs méthodiques ; il se dédouble en hydrate de strontiane insoluble qui rentre aussitôt dans la fabrication et en sucrate monostrontique en solution. Ce dernier est décomposé par l'acide carbonique dans un appareil semblable à celui que nous avons décrit plus haut (fig. 56) ; le jus que l'on obtient ainsi, filtré sur le noir et concentré, laisse déposer des cristaux de sucre, tandis que le carbonate de strontium est mis en briquettes avec de la sciure de bois et décomposé dans des fours chauffés à une température très élevée.

On voit que, de cette façon, c'est toujours la même strontiane qui sert au traitement des mélasses, et que de plus on n'amène à l'état de carbonate qu'une seule molécule de strontiane, tandis qu'avec la chaux il en faudrait trois molécules pour une même quantité de sucre (Scheibler).

MÉLÉZITOSE $C^{12}H^{22}O^{11}$

670. — Le mélézitose est un sucre particulier extrait par M. Berthelot de la manne de Briançon, exsudation sucrée produite par le mélèze (Pinus Larix). Pour l'extraire, on dissout cette manne dans l'alcool bouillant, on filtre et on évapore à consistance sirupeuse. Le mélézitose cristallise au bout de quelques semaines. On l'essore et on le purifie par de nouvelles cristallisations dans l'alcool bouillant.

Il se présente en petits prismes clinorhombiques brillants, renfermant de l'eau de cristallisation et s'effleurissant à l'air. Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'éther. Son pouvoir rotatoire est + 94°. Sous l'influence de l'acide azotique, il fournit de l'acide oxalique sans acide mu-

cique. L'acide sulfurique étendu le convertit en glucose; cette interversion est plus difficile que celle du saccharose.

MYCOSE $C^{12}H^{22}O^{11},2H^2O$

671. — Le mycose a été retiré du seigle ergoté par Wiggers et fut pris longtemps pour de la mannite. Mitscherlisch fit voir que c'était une espèce particulière de sucre.

Pour préparer le mycose, on épuise le seigle ergoté par l'eau, on précipite la solution par le sous-acétate de plomb, puis on évapore à consistance sirupeuse la liqueur débarrassée de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré. Le sirop abandonné à lui-même, laisse déposer des cristaux que l'on lave à l'alcool et que l'on fait recristalliser dans l'eau bouillante. Le seigle ergoté n'en fournit environ qu'un millième.

Le mycose cristallise en octaèdres orthorhombiques très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Il fond à 100° et perd à 130° ses deux molécules d'eau de cristallisation. Le mycose est dextrogyre $\alpha_D = +173°$. Il ne réduit pas la liqueur cupropotassique, et ne précipite ni par la chaux, ni par la baryte. L'acide sulfurique concentré le dissout sans altération.

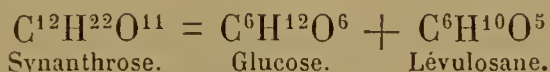
M. Berthelot a extrait du *tréhala* un sucre qu'il a nommé *tréhalose* et qui possède tous les caractères du mycose, sauf que son pouvoir rotatoire (+199°) est plus grand. Ce tréhalose se rencontre également dans un certain nombre de champignons, qui peuvent devenir la matière première la plus commode pour la préparation de cette substance. Ainsi l'*Agaricus muscarius* séché, renferme 10 p. 100 de tréhalose (Müntz).

SYNANTHROSE $C^{12}H^{22}O^{11}$

672. — Les tubercules de l'*Heliantus tuberosus* et du *Dahlia variabilis* (synanthérées) renferment un sucre particulier que l'on peut en extraire de la façon suivante :

Le suc des tubercules est précipité par le sous-acétate de plomb, filtré, et l'excès de plomb est chassé par l'hydrogène sulfuré. La liqueur est saturée par du carbonate de magnésium, puis évaporée à consistance de sirop. Celui-ci est repris par de petites quantités d'alcool absolu qui dissout le glucose qui accompagne le synanthrose, et finalement, on dissout le résidu dans l'alcool absolu, et on le précipite par l'éther (O. Popp).

Le synanthrose est une masse amorphe très déliquescente, formant avec l'eau un hydrate $C^{12}H^{22}O^{11},2H^2O$ qui ne perd pas son eau dans le vide. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool faible, insoluble dans l'alcool absolu. Il brunit vers 145° et se scinde en glucose et lévulosane



$$\underset{\text{Synanthrose.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Lévulosane.}}{C^6H^{10}O^5}$$

Il est sans action sur la lumière polarisée et sur la liqueur cupropotassique. Il ne fermente pas directement, mais la levûre de bière le scinde d'abord en glucose et lévulose qui fermentent séparément. Les acides dilués lui font subir le même dédoublement et le mélange de glucose et de lévulose qui se forme a un pouvoir rotatoire $\alpha_D = -54°,9'$ double de celui du sucre interverti.

L'eau de baryte donne dans une solution alcoolique de synanthrose, un volumineux précipité de synanthrate de baryum $C^{12}H^{18}Ba^2O^{11}$.

RAFFINOSE $C^{12}H^{22}O^{11},3H^2O$

673. — Ce sucre a été découvert par Loiseau, dans les mélasses, en 1876. On peut l'en retirer en dosant le sucre dans la mélasse, et ajoutant à sa solution froide une molécule de strontiane pour une molécule de sucre indiqué par l'analyse. Après quelques heures, on sépare le sucrate de strontiane formé, et on fait bouillir les eaux-mères avec de la strontiane. Le raffinose se sépare, à l'état de combinaison strontique, mélangé avec du sucre.

Cette combinaison est décomposée par l'acide carbonique; on répète plusieurs fois ce traitement sur le mélange de sucre et de raffinose, et on fait cristalliser dans l'alcool le produit final; le saccharose, plus soluble, reste en solution.

Le raffinose cristallise en aiguilles groupées en faisceaux, fusibles à 100°.

Il est dextrogyre ($\alpha_D = +103°,9'$). L'acide sulfurique l'intervertit déjà à froid, car, si l'on abandonne une solution aqueuse de raffinose légèrement acidulée, son pouvoir rotatoire tombe à $\alpha_D = +45°,2'$.

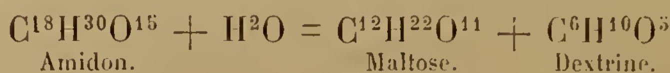
MALTOSE $C^{12}H^{22}O^{11},H^2O$

674. — Lorsque l'on fait agir la diastase sur l'amidon, celui-ci se dédouble en dextrine et un sucre particulier qui a reçu le nom de *maltose* (Dubrunfaut).

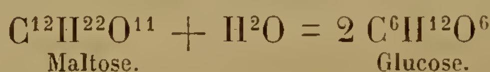
Pour le préparer, on délaye 300 grammes de fécule dans deux litres d'eau, on y ajoute une infusion d'orge germée faite à froid,

et on chauffe à 60°. Le lendemain, on ajoute 4 litres d'alcool qui donne un précipité de dextrine mélangée de maltose; deux jours après, on filtre et on ajoute de l'éther qui précipite le maltose.

La proportion entre le maltose et la dextrine formés dépend surtout de la température; la plus favorable est entre 60 et 63°, on peut alors représenter le dédoublement de l'amidon par l'équation



Le maltose cristallise anhydre en prismes rhomboïdaux solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Il forme très facilement un hydrate $C^{12}H^{22}O^{11},H^2O$ qui est déliquescent. Il fermente directement et est inattaquable par la diastase. Les acides dilués le dédoublent facilement en deux molécules de glucose

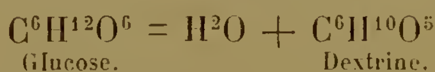


Il réduit directement la liqueur de Fehling, mais non l'acétate de cuivre, ce qui peut permettre d'en séparer le glucose. Son pouvoir rotatoire est beaucoup plus grand que celui du glucose $\alpha_D = +150°$.

DEXTRINES.

675. — On désigne sous le nom de dextrines des substances amorphes, isomériques avec l'amidon, facilement solubles dans l'eau avec laquelle elles donnent une solution gommeuse. On a pu en distinguer plusieurs espèces d'après la façon dont elles se comportent avec l'iode et avec la liqueur cupropotassique.

Les dextrines prennent naissance par la torréfaction de l'amidon, ainsi que par l'action des acides ou de la diastase sur l'amidon; mais on peut aussi les obtenir synthétiquement en partant du glucose. Musculus, puis Grimaux, en ont obtenu en chauffant une solution alcoolique de glucose avec un acide concentré



Nous décrirons d'abord le produit commercial connu sous le nom de dextrine, puis nous indiquerons comment on peut en retirer les diverses espèces chimiques qui le constituent.

On prépare la dextrine dans l'industrie, en mouillant 1000 kilogrammes de fécule sèche avec 300 litres d'eau, auxquels on a ajouté 2 kilogrammes d'acide azotique. La pâte est mise à sécher à l'air libre, remuée à la pelle, puis disposée en couches de 3 à

4 centimètres sur des plaques de tôle dont les bords sont repliés, et que l'on empile les uns sur les autres dans une étuve à air chaud maintenue entre 110 et 120° (Payen). Au bout de 2 à 3 heures, la transformation est complète. Tous les acides peuvent agir de même; c'est ainsi que l'on remplace quelquefois l'acide nitrique par l'acide chlorhydrique, ou même par le petit lait aigri, qui fournit une dextrine très blanche et de belle qualité.

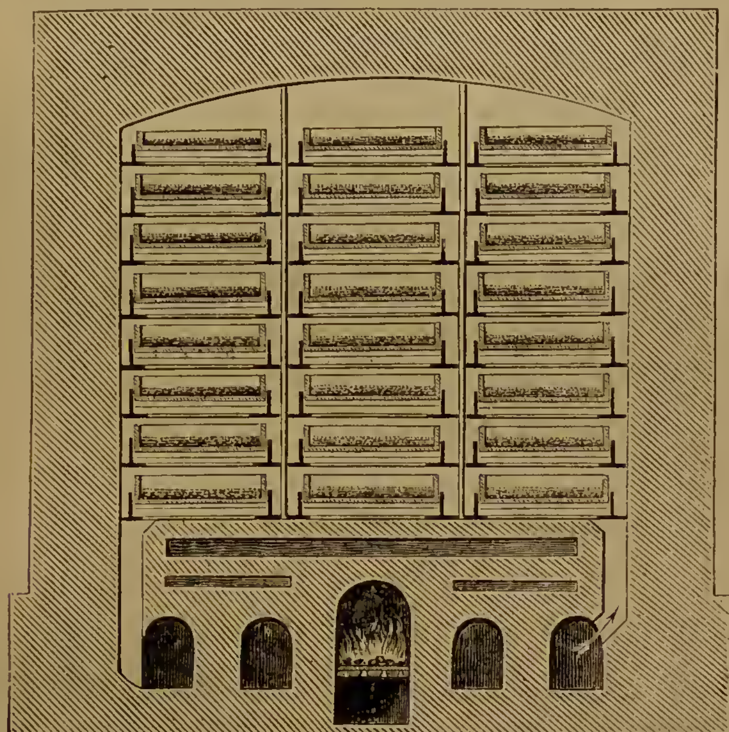
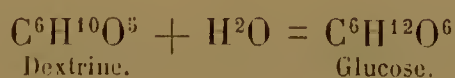


Fig. 65. — Étuves à dextrine.

On peut également chauffer simplement l'amidon ou la fécule pendant plusieurs heures à 200°, mais le produit que l'on obtient ainsi (*leiogomme*) est plus coloré et moins estimé que la dextrine préparée par l'action des acides.

La dextrine forme une masse amorphe, semblable à la gomme; elle est hygrométrique, très soluble dans l'eau avec laquelle elle forme des dissolutions épaisses, insoluble dans l'alcool et l'éther. Elle n'est précipitée ni par l'acétate, ni par le sous-acétate de plomb, à moins que les solutions ne soient très concentrées; avec l'acétate de plomb ammoniacal, on obtient un précipité blanc ayant pour formule $C^6H^8O^5Pb$. L'eau de baryte ne la précipite pas, mais une solution de baryte dans l'alcool méthylique donne la combinaison $C^6H^8BaO^5$.

La diastase et les acides étendus la convertissent facilement en glucose



$$\underset{\text{Dextrine.}}{C^6H^{10}O^5} + H^2O = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

La dextrine est employée comme épaississant dans l'impression des couleurs sur étoffes; elle entre dans la composition des apprêts. Sa solution aqueuse forme une colle qui peut remplacer la solution de gomme arabique et ne sèche pas aussi rapidement; enfin, elle est employée en chirurgie pour la confection des bandages inamovibles (Velpeau).

Nous avons dit en commençant que la dextrine industrielle était un mélange de plusieurs espèces chimiques. Musculus et Grüber en distinguent quatre dont la première et la dernière nous paraissent seules bien établies.

1° *Erythrodextrine*. Cette variété forme une partie importante de la dextrine commerciale où elle est mélangée de glucose. Pour l'en débarrasser, on la dissout dans l'eau et on la précipite par l'alcool. Après cinq traitements semblables, la dextrine contient encore un dixième de glucose. On la fait bouillir quelques instants avec de la soude caustique et du chlorure de cuivre; tout le glucose est détruit; alors, on laisse refroidir, on acidule par l'acide chlorhydrique et on précipite par l'alcool. La dextrine, ainsi préparée, ne réduit plus le réactif cupropotassique; elle colore l'iode en rouge (Bondonneau). On doit en rapprocher l'amidon soluble (*cyanodextrine*) que l'on prépare en faisant bouillir de l'empois d'amidon avec une solution de chlorure de zinc, filtrant et précipitant par l'alcool. Il est facilement soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther; sa solution aqueuse est dextrogyre $\alpha_D = +211°$; elle précipite par l'eau de chaux et l'eau de baryte; l'iode la colore en bleu.

Les autres dextrines ne colorent pas l'eau d'iode, de là leur nom d'*achroodextrines*.

2° *Achroodextrine* α. Elle ne se colore pas par l'iode, est partiellement saccharifiable par la diastase :

pouvoir rotatoire α_D.	+ 210
pouvoir réducteur	12 (glucose = 100)

3° *Achroodextrine* β. Elle est inattaquable par la diastase dans les 24 heures, mais fournit un peu de glucose par une action plus prolongée :

pouvoir rotatoire	+ 190
pouvoir réducteur	12

4° *Achroodextrine* γ. Entièrement inattaquable par la diastase,

aussi est-ce celle que l'on obtient comme produit de dédoublement de l'empois par le malt. L'acide sulfurique étendu ne la transforme en glucose que par une ébullition de plusieurs heures :

pouvoir rotatoire + 150
pouvoir réducteur 28

Les dextrines synthétiques de MM. Musculus et Grimaux paraissent identiques avec celle-ci.

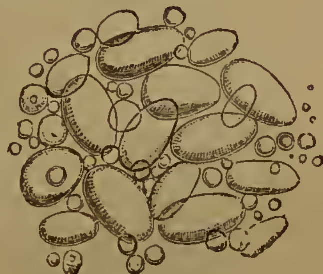
AMIDON.

676. — L'amidon est un hydrate de carbone, ayant pour formule brute $C^6H^{10}O^5$ ou plutôt un multiple de cette formule. Son facile dédoublement en glucose sous l'influence des acides étendus, nous permet de le considérer comme un anhydride formé par condensation de plusieurs molécules de glucose avec perte d'eau.

L'amidon est très répandu dans le règne végétal, sauf dans les champignons où il manque généralement. On le rencontre aussi dans le règne animal, et nous le décrirons plus loin sous le nom de glycogène. Mais les diverses espèces d'amidon que l'on peut



Amidon de Canna discolor.



Amidon de blé.



Amidon de pommes de terre.



Amidon de maïs.

Fig. 66.

extraire des plantes, ne sont certainement pas identiques ; l'absence de volatilité et de cristallisation ne nous permet pas de distinguer les unes des autres toutes les espèces voisines que nous confondons sous le nom générique d'amidon.

On le rencontre dans toutes les parties de la plante, et il a un aspect spécial suivant son origine. Cet amidon n'est pas en effet amorphe, il offre une forme déterminée, variable suivant la plante qui l'a fourni, ainsi que le montre la figure 66.

On extrait industriellement l'amidon du blé, du riz ou de la pomme de terre; ce dernier est désigné sous le nom de fécule. Dans le blé, l'amidon est empâté dans une matière albuminoïde, le gluten, dont il faut le séparer. Le procédé le plus simple consiste à réduire la farine en pâte, à la malaxer sous un filet d'eau. Le gluten s'agglomère tandis que l'amidon est entrainé, et vient se réunir au fond d'une cuve où on laisse déposer les eaux de lavage. L'amidonière se compose d'une auge dans laquelle tourne un cylindre cannelé. La pâte, divisée par ce cylindre est lavée sans cesse par un filet d'eau qui entraîne l'amidon.

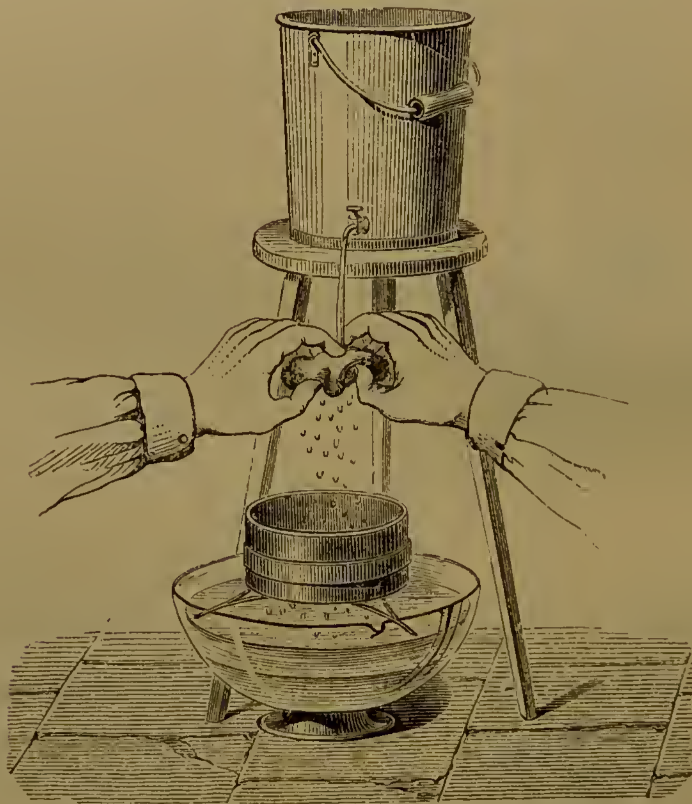


Fig. 67. — Préparation de l'amidon.

Ce procédé n'est applicable qu'aux farines de bonne qualité, dont le gluten s'agglomère facilement. Les farines avariées doivent être traitées autrement. On les dispose dans de grands bacs avec une certaine quantité d'*eau sûre* provenant d'une opération antérieure et de l'eau. Bientôt toute la masse entre en fermentation. Il se dégage de l'acide carbonique, de l'hydrogène, de l'hydro-

gène sulfuré, et le gluten se détruit, tandis que l'amidon, plus stable, se retrouve inaltéré au fond de le cuve.

On le lave à plusieurs reprises et on le fait sécher. Cette industrie est insalubre à cause des gaz qu'elle laisse dégager. Elle fournit du reste un amidon moins blanc et moins estimé que le premier procédé que nous avons décrit.

677. — L'extraction de la fécule de pommes de terre se fait d'une manière analogue, mais plus simple, la proportion de gluten y étant très faible. Les pommes de terre, lavées avec soin, passent d'abord sur une première rape A (fig. 68) formée d'un cylindre tournant à très grande vitesse et armé de lames de scie saillantes de 2 millimètres environ. La pulpe tombe dans un récipient B à plan incliné. De là une pompe P la monte dans un premier tamis D E où sont retenus les morceaux échappés à la rape. Un filet d'eau continu la délaye. Au sortir de ce tamis, elle passe sur une seconde rape H à dents plus fines,

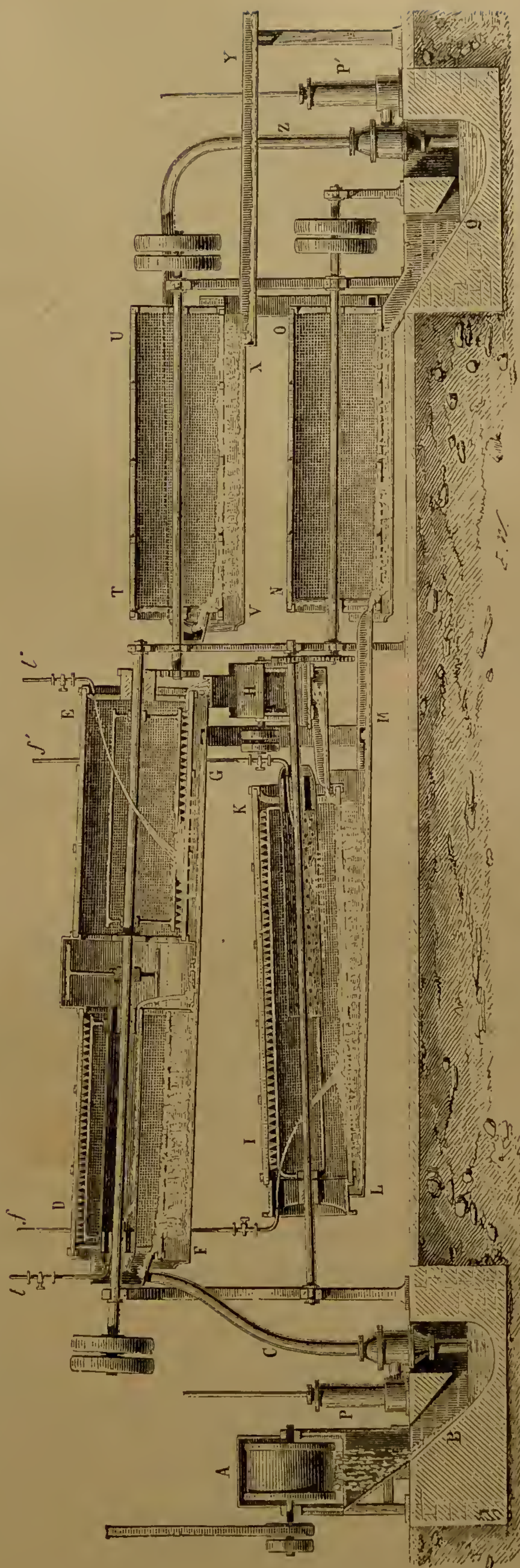


Fig. 68. — Extraction de la fécule.

qui achève la division de la pulpe. Celle-ci passe alors successivement dans trois tamis de plus en plus fins qui séparent les débris de cellules, et finalement on la verse dans des baquets dont le fond, percé de trous, est garni d'une toile.

La fécule s'égoutte sur cette toile et forme des pains que l'on porte sur des plaques de platre, puis finalement on la sèche dans une étuve chauffée vers 80°.

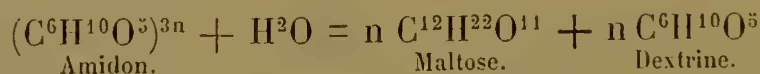
L'amidon forme une masse amorphe qui subit un retrait en se desséchant, et se fendille alors de façon à former des morceaux grossièrement prismatiques qui sont désignés sous le nom d'aiguilles. Il est insoluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther. Quand on le chauffe avec de l'eau, les grains qui le composent se gonflent énormément en devenant translucides, et, si la quantité d'eau n'est pas considérable, il en résulte une masse gélatineuse que l'on appelle *empois*. Si l'on jette cet empois sur un filtre, on obtient un liquide louche qui contient des globules d'amidon qui ont traversé le filtre, et que l'on désigne souvent sous le nom impropre de *solution d'amidon.*

L'iode libre colore l'amidon et surtout l'empois en bleu foncé en présence d'une trace d'acide iodhydrique ou d'un iodure soluble. Cette solution se décolore à 85°; la coloration apparaît de nouveau par refroidissement.

L'*iodure d'amidon* n'a pas de composition constante; il est soluble dans l'eau et en est précipité par le sulfate de sodium et le chlorure de calcium.

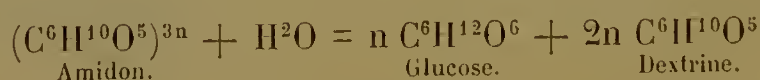
Lorsque l'on chauffe l'amidon longtemps à 100° ou mieux avec la solution de certains sels tels que le chlorure de zinc, il se convertit en amidon soluble (cyanodextrine). Une température voisine de 200° le convertit en dextrine.

L'action de la diastase à 60° ou des acides étendus à 100°, le transforme en glucose; mais cette transformation n'est pas immédiate. Avec la diastase, il se produit d'abord de la dextrine et du maltose



$$\underset{\text{Amidon.}}{(C^6H^{10}O^5)^{3n}} + H^2O = n\,\underset{\text{Maltose.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + n\,\underset{\text{Dextrine.}}{C^6H^{10}O^5}$$

tandis qu'avec les acides il se forme de la dextrine et du glucose



$$\underset{\text{Amidon.}}{(C^6H^{10}O^5)^{3n}} + H^2O = n\,\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + 2n\,\underset{\text{Dextrine.}}{C^6H^{10}O^5}$$

L'amidon se dissout facilement dans l'acide nitrique fumant;

l'eau en précipite une matière blanche qui, après lavage et dessiccation, répond à la formule $C^{12}H^{19}(AzO^3)O^9$. C'est une poudre blanche que l'on désigne sous le nom de *xyloïdine*. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le sulfate ferreux en dégage du bioxyde d'azote et la convertit en amidon soluble. Cette réaction permet de l'envisager comme l'éther mononitrique d'une dextrine qui prendrait d'abord naissance par l'action de l'acide nitrique sur l'amidon.

Les usages de l'amidon sont innombrables, soit comme matière alimentaire, soit comme apprêt pour les étoffes ou le papier, soit enfin comme matière première dans un grand nombre d'opérations chimiques.

GLYCOGÈNE.

678. — Le glycogène a été découvert dans le foie par Cl. Bernard. Il a depuis été rencontré dans la plupart de nos organes, dans les muscles, la rate, le placenta, etc. Il a la composition et les principales propriétés de l'amidon, de là le nom de *zooamyline* (amidon animal) sous lequel il est encore connu.

Le glycogène est toujours accompagné dans l'organisme de matières azotées dont il est très difficile de le séparer, et qui sont probablement combinées avec lui, en sorte que l'on trouverait dans nos organes, non pas du glycogène, mais un corps capable d'en fournir par l'action des divers réactifs.

Pour le préparer, on tue des lapins en pleine digestion, et on injecte un courant d'eau glacée dans le foie par la veine porte, pour le débarrasser du sang qu'il contient; puis on découpe rapidement le foie en fragments que l'on triture avec du sable dans un mortier chauffé à 100°. La pulpe ainsi obtenue est portée à l'ébullition avec 20 fois son poids d'eau et un peu d'acide acétique. Au bout de 10 minutes, on filtre et on épuise de nouveau le résidu par l'eau bouillante, aussi longtemps que le liquide passe opalescent. Les solutions sont concentrées, puis précipitées par l'alcool.

Le précipité qui se forme contient une forte proportion d'azote. On le fait bouillir avec de la potasse aussi longtemps qu'il se dégage de l'ammoniaque; enfin, on neutralise par l'acide acétique et on précipite par l'alcool, puis on lave le précipité à l'alcool absolu et à l'éther anhydre, et on le sèche (Cl. Bernard.)

D'après Brücke, on obtient plus simplement le glycogène pur,

en précipitant la liqueur opalescente refroidie à 0° par l'acide chlorhydrique et l'iodomercurate de potassium, et ajoutant de l'alcool au liquide filtré. Le précipite de glycogène est lavé avec de l'alcool additionné d'acide acétique cristallisable.

Parfaitement pur, le glycogène est une masse blanche amorphe, assez soluble dans l'eau en donnant des liqueurs opalescentes, déviant à droite le plan de polarisation. La potasse n'altère pas le glycogène, mais à chaud seulement, elle ôte l'opalescence aux solutions. Les acides dilués, la diastase et la salive le convertissent en glucose, comme l'amidon ordinaire. Ce serait là le rôle du glycogène dans l'organisme; ce serait, pour ainsi dire, une réserve de glucose, et le foie renfermerait un ferment capable de transformer le glycogène en glucose (Cl. Bernard). Du reste le glycogène disparait rapidement après la mort, si l'on n'a pas soin de porter le foie à une température de 100°, suffisante pour rendre ce ferment inactif.

L'acide nitrique concentré le transforme en xyloïdine et en *dinitroglycogène* $C^6H^8(AzO^3)^2O^3$. L'anhydride acétique fournit un *triacétylglycogène* $C^6H^7(C^2H^3O^2)^3O^2$.

Les réactions qui permettent de caractériser le glycogène sont les suivantes : il donne avec l'eau une solution opalescente dont il est précipité par l'alcool; sa solution ne réduit pas la liqueur cupropotassique et est colorée en rouge vineux par l'iode. On voit que ces caractères le rapprochent plus des dextrines que de l'amidon.

INULINE.

679. — L'inuline est un amidon particulier qui existe dans l'aunée (*Inula helenium*) dans les tubercules de dahlia et de topinambours. Elle diffère de l'amidon en ce que,par hydratation, elle donne, non pas du glucose, mais du lévulose parfaitement pur. Elle parait pouvoir exister sous une forme soluble ; le suc de dahlia filtré en renferme environ 12 p. 100 et se prend au bout de quelques heures en une bouillie par suite de la précipitation de l'inuline.

Pour la préparer, on fait bouillir les tubercules de dahlia avec de l'eau et un peu de craie, on filtre, on concentre, et on abandonne le liquide dans un mélange réfrigérant. Le précipité est à plusieurs reprises dissous dans l'eau bouillante, puis refroidi à 0°. Finalement, on l'épuise par l'alcool.

C'est une poudre blanche, semblable à l'amidon. Elle se gonfle dans l'eau froide dans laquelle elle est peu soluble, se dissout bien dans l'eau bouillante sans former d'empois ; elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle se dissout facilement dans la potasse et en est précipitée par les acides étendus.

L'ébullition avec les acides chlorhydrique ou sulfurique dilués la convertit en lévulose parfaitement pur qui cristallise par évaporation de la solution. Elle est sans action sur la liqueur cupropotassique et est colorée en brun par l'eau d'iode. L'inuline, chauffée avec l'anhydride acétique donne des dérivés acétylés incristallisables dont le mieux connu est l'*inuline triacétique* $C^{12}H^{17}(C^2H^3O^2)^3O^7$, corps amorphe, très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther.

CELLULOSE $C^6H^{10}O^5$

680. — On désigne sous le nom de *cellulose*, des substances polymères de l'amidon, insolubles dans tous les dissolvants usuels, inattaquables par la diastase, mais se convertissant à la longue en glucose par l'action de l'acide sulfurique puis de l'eau. On comprend d'après cette définition que sous le nom de cellulose on doit confondre bien des espèces chimiques différentes, et bien des essais ont été tentés pour en distinguer plusieurs variétés (fibrose, vasculose, cutose, etc.), mais la résistance de la cellulose aux agents chimiques ne permet guère de séparer les diverses espèces qui la constituent.

La cellulose forme dans le règne végétal les parois des cellules et des fibres ; elle forme la majeure partie du bois. Pour la purifier, on fait bouillir du coton, de la charpie, ou de la moelle de sureau, avec une solution étendue de potasse, on les lave, on les traite par le chlore, puis on les épuise par les acides dilués, l'eau, l'alcool et l'éther. La cellulose reste insoluble à la suite de tous ces traitements.

La cellulose est blanche, insoluble dans tous les dissolvants, sauf dans la *liqueur de Schweitzer* que l'on obtient en faisant couler goutte à goutte de l'ammoniaque sur du cuivre métallique disposé dans des entonnoirs. Au contact de l'air, le cuivre s'oxyde, et l'oxide formé se dissout dans l'ammoniaque. On fait repasser un grand nombre de fois le même liquide sur le cuivre métallique jusqu'à ce qu'il soit devenu bleu foncé. Ce liquide dissout alors

fort bien la cellulose en donnant une solution limpide qui la laisse précipiter de nouveau par addition d'un acide. A la distillation sèche, la cellulose fournit du méthane, de l'acide acétique, de l'alcool méthylique, de l'acétone, des phénols, etc. Les alcalis gonflent la cellulose sans la dissoudre.

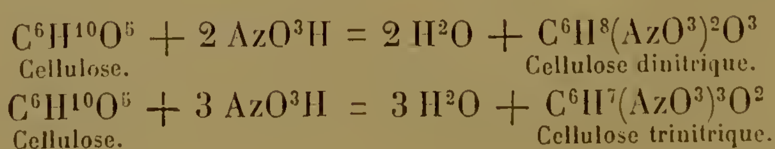
L'action des acides sur la cellulose est des plus intéressantes. Les acides dilués la convertissent à 100° en une masse friable d'*hydrocellulose* $C^{12}H^{22}O^{11}$. Celle-ci s'oxyde facilement à l'air en devenant soluble dans l'eau (A. Girard).

Lorsque l'on broie de la cellulose avec l'acide sulfurique concentré ajouté par petites portions de façon que la masse ne s'échauffe pas, on obtient une masse incolore, semblable à l'empois (acide sulfoligneux). Si l'on ajoute immédiatement de l'eau, on précipite une poudre blanche, amyloïde, qui se colore en bleu par l'iode, tandis qu'il reste en solution de la dextrine. En faisant bouillir cette solution pendant quelque temps, on obtient du glucose (Braconnot).

L'immersion, pendant quelques instants, dans l'acide sulfurique concentré fait subir à la cellulose une modification très curieuse, facile à constater sur le papier à filtres. On immerge celui-ci pendant deux à 3 minutes dans de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, puis on le lave et on le sèche. Le papier est devenu translucide, résistant et présente l'aspect du parchemin. On le vend sous le nom de *parchemin végétal ;* il sert à remplacer dans presque tous ses usages le parchemin proprement dit. On l'utilise également comme membrane pour les dialyseurs.

NITROCELLULOSE.

681. — Une des modifications les plus importantes que puisse éprouver la cellulose est sa transformation en un éther sous l'influence de l'acide nitrique. Pelouze avait constaté en 1833 que l'acide nitrique convertit la cellulose en un corps explosif. Schönbein en a étudié les propriétés en 1847 et l'a désigné sous le nom de *coton-poudre* ou *fulmicoton*. Suivant la quantité d'acide employée, suivant la durée de la réaction, on obtient principalement de la cellulose, mono, di ou trinitrique



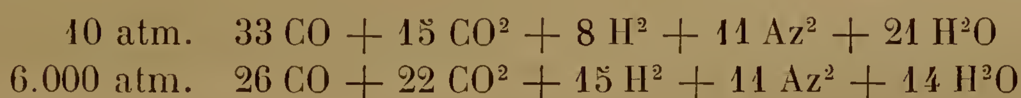
$$\underset{\text{Cellulose.}}{C^6H^{10}O^5} + 2\,AzO^3H = 2\,H^2O + \underset{\text{Cellulose dinitrique.}}{C^6H^8(AzO^3)^2O^3}$$

$$\underset{\text{Cellulose.}}{C^6H^{10}O^5} + 3\,AzO^3H = 3\,H^2O + \underset{\text{Cellulose trinitrique.}}{C^6H^7(AzO^3)^3O^2}$$

Aussi les conditions de la préparation influent-elles sur ses propriétés. On obtient un fulmicoton excellent comme matière explosible en plongeant de la cellulose bien lavée et bien sèche dans un mélange de 3 volumes d'acide azotique et de 1 volume d'acide sulfurique. Au bout d'un quart d'heure, le coton est retiré, et plongé dans un bain semblable où on le laisse une heure. On le lave ensuite plusieurs jours dans un courant d'eau et on le sèche.

On obtient un coton poudre facilement soluble dans un mélange d'alcool et d'éther, en plongeant pendant 15 minutes 100 grammes de coton cardé, dans un mélange de 2 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° et 1 kilogramme de nitre sec. Le coton est bien lavé, puis séché.

La nitrocellulose offre exactement l'aspect de la cellulose qui lui a donné naissance. Elle se décompose spontanément, quelquefois avec explosion, quand on la maintient longtemps à 100°; elle détone par une température de 150° en se décomposant en produits gazeux dont la proportion dépend de la pression engendrée par la décomposition, comme le montre l'analyse suivante des produits de la combustion à des pressions variables (Sarreau et Vieille).



10 atm. $33\,CO + 15\,CO^2 + 8\,H^2 + 11\,Az^2 + 21\,H^2O$
6.000 atm. $26\,CO + 22\,CO^2 + 15\,H^2 + 11\,Az^2 + 14\,H^2O$

Le fulmicoton est employé quelquefois comme poudre de mine. On ne peut l'employer pour les armes parce qu'il les détériore par la violence de son explosion et par les vapeurs qu'il produit. On obtient une excellente dynamite en imprégnant du fulmicoton de nitroglycérine.

Le fulmicoton est plus ou moins soluble dans l'alcool ou dans l'éther suivant son procédé de préparation, mais il se dissout généralement bien dans un mélange d'alcool et d'éther, et donne alors le *collodion* (Maynard).

Ce collodion est un liquide épais quand il est concentré, et qui laisse déposer par évaporation une pellicule très mince et très résistante de fulmicoton. On l'utilise en photographie pour déposer sur la glace une couche résistante et transparente qui emprisonne la matière sensible, c'est-à-dire le bromure d'argent. En chirurgie il est fréquemment employé pour remplacer l'épiderme détruit ou pour soustraire une plaie à l'action des germes et de l'oxygène

de l'air. Le collodion se rétracte pendant qu'il sèche, ce qui est fréquemment un inconvénient pour l'usage médical. On lui fait perdre cette propriété en l'additionnant d'un centième environ d'huile de ricin. Il prend alors le nom de collodion élastique.

CELLULOÏD.

682. — Une des applications les plus curieuses de la nitrocellulose est sans contredit la fabrication du celluloïd, produit complexe formé par la compression d'un mélange de nitrocellulose et de camphre imbibé d'un peu d'alcool (Smith Hyatt).

Le fulmicoton nécessaire est obtenu en immergeant pendant quinze minutes du papier à cigarettes dans un mélange de cinq parties d'acide sulfurique et deux parties d'acide azotique. Le produit est lavé, puis trituré avec l'eau jusqu'à ce qu'il fasse une pâte homogène que l'on égoutte, puis que l'on essore à la turbine.

La pâte, qui renferme encore environ 40 p. 100 d'eau, est triturée dans un moulin à meules métalliques, puis on y ajoute du camphre, si l'on veut, des matières colorantes, et l'on continue le broyage jusqu'à ce que l'on ait une masse homogène. On la moule alors en plaque à la presse hydraulique, puis on met sécher. Ces plaques concassées entre des cylindres dentés, sont mises à macérer avec 30 p. 100 d'alcool à 96°, puis une fois l'alcool absorbé, la masse est passée au laminoir.

On obtient ainsi une substance très dure et élastique à la température ordinaire, se ramollissant vers 80° et susceptible alors d'être moulée. Chauffée vers 240°, elle s'enflamme sans explosion. Elle se dissout dans un mélange d'alcool et d'éther et forme une excellente colle pour réunir les morceaux de celluloïd. Cette curieuse substance, diversement colorée, est très employée depuis quelques années pour simuler l'ivoire, l'écaille, etc.

TUNICINE.

683. — La cellulose n'est pas exclusive au règne végétal. Certains animaux inférieurs (*tuniciers*) en renferment dans leur carapace (1). Pour l'isoler, on fait bouillir les enveloppes des

1. On avait également considéré comme une cellulose animale la *chitine* que l'on trouve dans la carapace des crustacés et la peau de divers articulés. Des expériences plus précises ont montré que c'était une substance azotée.

tuniciers avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de la potasse caustique, et on la lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther. La tunicine est insoluble dans tous les dissolvants, même dans la liqueur de Schweitzer. L'acide sulfurique concentré la dissout, et si l'on fait tomber goutte à goutte cette solution dans 100 fois son poids d'eau bouillante et que l'on continue l'ébullition, elle se transforme en glucose ordinaire (Berthelot, Franchimont).

L'iode colore la tunicine en jaune.

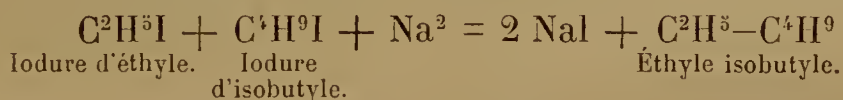
---

684. — Les composés qui précèdent se rapportaient tous à l'hexane normal ou au glucose. Nous rattachons ceux qui suivent à l'éthylisobutyle et à la dulcite ; bien que ces deux corps n'aient pu être dérivés l'un de l'autre, il est vraisemblable qu'ils contiennent le même noyau.



ÉTHYLE ISOBUTYLE $C^2H^5{-}CH^2{-}CH{<}^{CH^3}_{CH^3}$

Cet hydrocarbure prend naissance quand on fait réagir le sodium sur un mélange d'iodure d'éthyle et d'iodure d'isobutyle

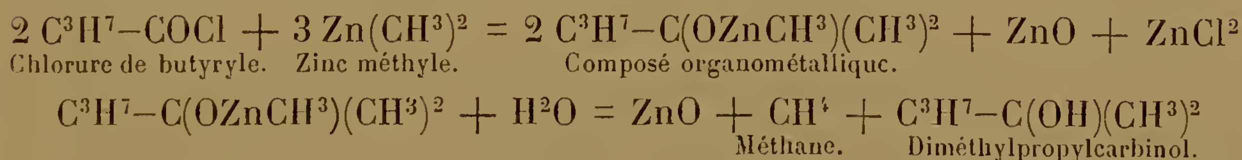


$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Iodure d'isobutyle.}}{C^4H^9I} + Na^2 = 2\,NaI + \underset{\text{Éthyle isobutyle.}}{C^2H^5{-}C^4H^9}$$

C'est un liquide incolore d'odeur éthérée, bouillant à 62°. Sa densité à 0° est 0,7011.

DIMÉTHYLPROPYLCARBINOL.

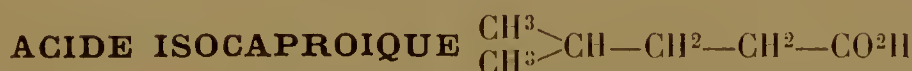
685. — On connaît un des alcools correspondant à l'éthyle isobutyle ; c'est le diméthylpropylcarbinol que l'on obtient par l'action du chlorure de butyryle sur le zinc méthyle



$$2\,\underset{\text{Chlorure de butyryle.}}{C^3H^7{-}COCl} + \underset{\text{Zinc méthyle.}}{3\,Zn(CH^3)^2} = \underset{\text{Composé organométallique.}}{2\,C^3H^7{-}C(OZnCH^3)(CH^3)^2} + ZnO + ZnCl^2$$

$$C^3H^7{-}C(OZnCH^3)(CH^3)^2 + H^2O = ZnO + \underset{\text{Méthane.}}{CH^4} + \underset{\text{Diméthylpropylcarbinol.}}{C^3H^7{-}C(OH)(CH^3)^2}$$

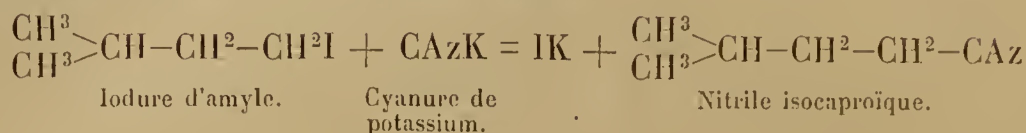
C'est un liquide incolore, bouillant à 115°. L'oxydation au moyen de l'acide chromique le convertit en un mélange d'acides acétique, propionique et d'acide carbonique.



ACIDE ISOCAPROIQUE ${}^{CH^3}_{CH^3}{>}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CO^2H$

686. — L'acide isocaproïque correspond à l'un des deux alcools

primaires encore inconnus dérivés de l'éthyle isobutyle. On prépare son nitrile par l'action du cyanure de potassium sur l'iodure de l'alcool amylique de fermentation



$$\frac{CH^3}{CH^3}{>}CH{-}CH^2{-}CH^2I + CAzK = IK + \frac{CH^3}{CH^3}{>}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CAz$$

Iodure d'amyle. Cyanure de potassium. Nitrile isocaproïque.

Ce nitrile, qui bout à 146°, est saponifié par la potasse.

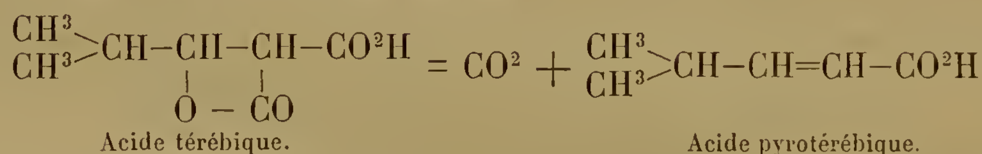
L'acide isocaproïque est un liquide huileux, sentant la sueur, insoluble dans l'eau, bouillant à 199°,7.

Son *sel de calcium* $(C^6H^{11}O^2)^2Ca,3H^2O$ est soluble à 15° dans dix-sept parties d'eau, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante; il cristallise en lamelles.

Son *éther éthylique* $C^6H^{11}O{-}OC^2H^5$ bout à 160°,4. Sa densité à 0° est 0,887.

ACIDE PYROTÉRÉBIQUE.

687. — L'acide pyrotérébique prend naissance par distillation sèche de l'acide térébique ou de l'acide isoleucique



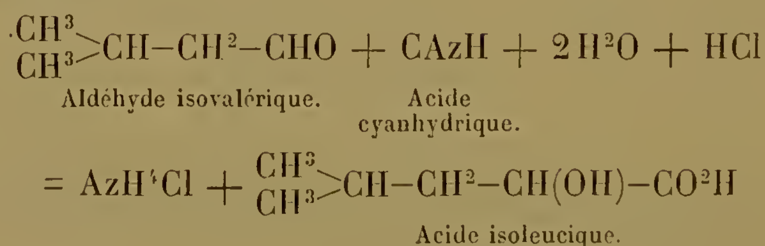
$$\frac{CH^3}{CH^3}{>}CH{-}\underset{O\ -}{CH}{-}\underset{CO}{CH}{-}CO^2H = CO^2 + \frac{CH^3}{CH^3}{>}CH{-}CH{=}CH{-}CO^2H$$

Acide térébique. Acide pyrotérébique.

C'est un liquide incolore, bouillant à 207°, se prenant en une masse feuilletée fusible à 6°. Il est assez soluble dans l'eau.

L'acide iodhydrique le convertit en acide isocaproïque. La potasse en fusion le dédouble en acide acétique et acide isobutyrique.

L'*acide isoleucique* prend naissance par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur un mélange d'acide cyanhydrique et d'aldéhyde isovalérique



$$\frac{CH^3}{CH^3}{>}CH{-}CH^2{-}CHO + CAzH + 2H^2O + HCl$$

Aldéhyde isovalérique. Acide cyanhydrique.

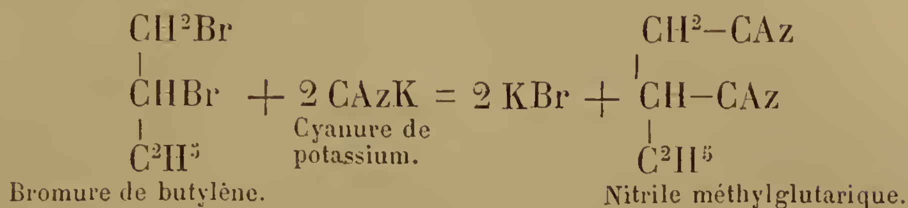
$$= AzH^4Cl + \frac{CH^3}{CH^3}{>}CH{-}CH^2{-}CH(OH){-}CO^2H$$

Acide isoleucique.

Il cristallise en lamelles fusibles à 72°, assez solubles dans l'eau. L'action de la chaleur le convertit en acide pyrotérébique.

L'*acide méthylglutarique* $C^4H^8(CO^2H)^2$ s'obtient en traitant le

bromure de butylène par le cyanure de potassium, et saponifiant par la potasse le nitrile formé



Il cristallise en lamelles incolores, fusibles à 76°, très solubles dans l'eau.

DULCITE $C^6H^{12}O^6$

688. — La dulcite est un isomère de la mannite qui a été retirée par Laurent d'une matière connue sous le nom de *manne de Madagascar*.

On la rencontre également dans le *Melampyrum nemorosum* (*mélampyrite*) et dans le fusain (*évonymite*). L'extraction de la dulcite de ces diverses substances est des plus simples. On les épuise par l'eau, on sature par la chaux, on décolore par le noir animal, et on fait cristalliser.

G. Bouchardat l'a obtenue en hydrogénant par l'amalgame de sodium le lactose ou son produit de dédoublement, le galactose.

La dulcite cristallise en prismes durs, fusibles à 189°,5, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante. Elle est sans action sur la lumière polarisée.

La dulcite se dissout facilement dans les hydracides avec dégagement de chaleur. Ces solutions, refroidies à 0°, laissent déposer des cristaux volumineux ayant pour formules $C^6H^{14}O^6(HCl,HBr$ ou $HI),3H^2O$. Ces cristaux se dissocient dès que l'on les sort du liquide où ils se sont déposés.

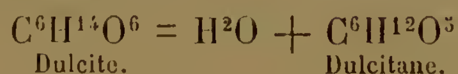
L'acide sulfurique concentré dissout facilement la dulcite. A 100°, il s'y combine en donnant naissance à un éther acide, susceptible de former un sel de baryum soluble.

L'acide iodhydrique concentré convertit la dulcite en βiodure d'hexyle, identique à celui que fournit la mannite.

L'oxydation convertit la dulcite presque intégralement en acide mucique. Il se forme en même temps un peu d'acide oxalique.

ÉTHERS DE LA DULCITE.

689. — La dulcite se déshydrate lorsque l'on la chauffe, en donnant un anhydride, la *dulcitane*



C'est une substance neutre, sirupeuse, d'une saveur légèrement sucrée, sensiblement volatile à 120°. Elle est très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. En solution aqueuse, elle s'hydrate peu à peu pour se convertir en dulcite (Berthelot).

La dulcite étant un alcool hexatomique, la dulcitane est encore un alcool tétratomique. Aussi, dans l'action des acides sur la dulcite obtient-on simultanément les éthers de la dulcite et de la dulcitane. De même, les éthers de la dulcite se convertissent en dulcitane par saponification.

On obtient la *dulcite dichlorhydrique* $C^6H^8(OH)^4Cl^2$ en chauffant 30 à 40 heures 1 partie de dulcite avec 15 parties d'acide chlorhydrique saturé à 0°. Par refroidissement, la dichlorhydrine se dépose en paillettes cristallines que l'on lave à l'eau froide et que l'on sèche à basse température. Lorsque l'on la chauffe, elle perd une molécule d'acide chlorhydrique, et se convertit en *dulcitane monochlorhydrique*. Cette dernière cristallise en longues aiguilles concentriques, fusibles à 98°, puis se décompose en charbonnant. L'ébullition avec l'eau ou les alcalis la convertit en dulcitane.

L'acide bromhydrique fournit des éthers analogues.

La dulcite se dissout à l'ébullition dans un mélange d'anhydride et d'acide acétiques en donnant des éthers plus ou moins substitués suivant la proportion d'anhydride employé et la durée de la chauffe. On obtient ainsi : la *dulcite diacétique* $C^6H^8(OH)^4(C^2H^3O^2)^2$ en lamelles brillantes, fusibles à 175°; la *dulcite pentacétique* $C^6H^8(OH)(C^2H^3O^2)^5$ en cristaux fusibles à 165°, se sublimant à 250°, et la *dulcite hexacétique* $C^6H^8(C^2H^3O^2)^6$, presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool bouillant, fusible à 171° et se sublimant à une température plus élevée.

L'action de l'anhydride acétique sur la dulcite fournit en outre les composés suivants : la *dulcitane diacétique*, corps amer, visqueux, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; la *dulcitane tétracétique* $C^6H^6O(C^2H^3O^2)^4$, insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et l'éther.

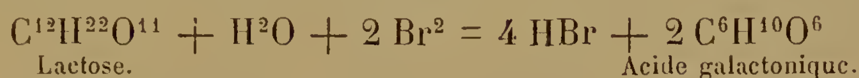
Le chlorure d'acétyle convertit la dulcite au *dulcite chlorhydropentacétique* $C^6H^8Cl(C^2H^3O^2)^5$ qui cristallise en lamelles qui se saponifient par ébullition avec l'eau ou l'alcool.

L'acide nitrique concentré, ou mieux un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, convertit la dulcite en *dulcite*

hexanitrée $C^6H^8(AzO^3)^6$ fusible à 85°,5 et détonant par le choc ou sous l'influence de la chaleur.

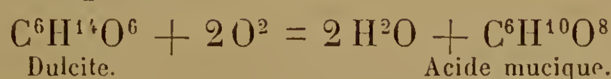
ACIDE MUCIQUE.

690. — L'oxydation ménagée de la dulcite ou du lactose fournit d'abord l'acide galactonique que l'on obtient par l'action du brome et de l'eau sur le lactose



$$\underset{\text{Lactose.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O + 2\,Br^2 = 4\,HBr + \underset{\text{Acide galactonique.}}{2\,C^6H^{10}O^6}$$

puis de l'acide mucique



$$\underset{\text{Dulcite.}}{C^6H^{14}O^6} + 2\,O^2 = 2\,H^2O + \underset{\text{Acide mucique.}}{C^6H^{10}O^8}$$

L'acide lactonique forme de gros prismes clinorhombiques, fusibles à 100°. C'est un acide monobasique, formant des sels bien cristallisés.

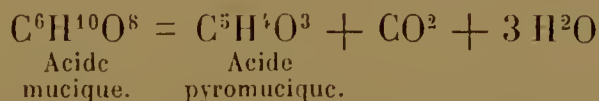
L'acide mucique peut être facilement préparé de la façon suivante :

On chauffe une partie de sucre de lait avec deux parties d'acide azotique d'une densité de 1,42. Il se dégage des vapeurs rutilantes. On arrête alors le feu, on laisse refroidir, et on chauffe de nouveau au bout d'une heure ou deux. Il se dépose par refroidissement de l'acide mucique, et la concentration des eaux-mères en fournit une nouvelle quantité. Pour le purifier, on le dissout dans la potasse, et on le précipite par l'acide chlorhydrique, puis on le fait cristalliser dans l'eau bouillante.

L'acide mucique est une poudre cristalline craquant sous la dent, très peu soluble dans l'eau froide, soluble dans 80 parties d'eau bouillante, insoluble dans l'alcool.

Lorsqu'on le fait bouillir quelque temps avec l'eau, il éprouve une modification, se transforme en *acide paramucique*, plus soluble dans l'eau, et formant des sels bien définis. Les paramucates se convertissent facilement en mucates lorsque l'on les chauffe.

L'acide mucique fond, puis se décompose en donnant de l'acide pyromucique

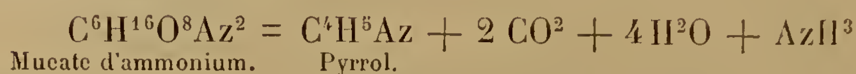


$$\underset{\text{Acide mucique.}}{C^6H^{10}O^8} = \underset{\text{Acide pyromucique.}}{C^5H^4O^3} + CO^2 + 3\,H^2O$$

L'acide pyromucique est un acide à chaîne fermée que nous étudierons plus loin. Le perchlorure de phosphore transforme l'acide mucique en acide muconique bichloré $C^6H^4Cl^2O^4$.

L'acide mucique est bibasique, mais forme de préférence les sels neutres.

Le *mucate d'ammonium* $C^4H^8O^4(CO^2AzH^4)^2$ s'obtient en saturant par l'acide mucique une dissolution de carbonate d'ammonium. Il cristallise en prismes peu solubles dans l'eau froide. Il fond vers 220° et se décompose à une température plus élevée en pyrrol, eau et acide carbonique



$$C^6H^{16}O^8Az^2 = C^4H^5Az + 2\,CO^2 + 4\,H^2O + AzH^3$$

Mucate d'ammonium. Pyrrol.

Le *mucate neutre de potassium* $C^6H^8K^2O^8,H^2O$ est très peu soluble dans l'eau froide. Le sel acide $C^6H^9KO^8,H^2O$ forme des prismes plus solubles que le sel neutre.

On prépare les éthers muciques en dissolvant l'acide mucique dans l'acide sulfurique concentré, puis ajoutant l'alcool à éthérifier; on purifie ces éthers par cristallisations dans l'alcool.

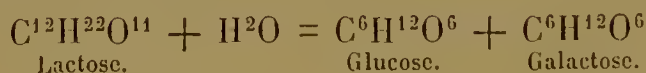
Le *mucate de méthyle* $C^6H^8O^8(CH^3)^2$ cristallise en prismes hexagonaux fusibles à 198°. Le *mucate d'éthyle* $C^6H^8O^8(C^2H^5)^2$ forme de même des prismes à 6 pans, insolubles dans l'éther, très solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles à froid. Il fond à 150° et se décompose à une température plus élevée. L'*acide éthylmucique* $C^6H^9(C^2H^5)O^8$ se trouve en petite quantité dans la préparation de l'éther précédent, dont on peut le séparer grâce à sa faible solubilité dans l'alcool. Il cristallise en prismes orthorhombiques, très solubles dans l'eau, fusibles à 190°.

On peut également éthérifier les oxhydriles alcooliques de l'acide mucique. Ainsi, en dissolvant du mucate d'éthyle dans le chlorure d'acétyle, on obtient la *tétracétylmucate d'éthyle* $C^6H^4(C^2H^3O)^4O^8(C^2H^5)^2$, sous forme d'aiguilles fusibles à 177° et commençant à se sublimer dès 150°.

GALACTOSE.

691. — L'oxydation de la dulcite fournit une petite quantité d'une substance analogue aux glucoses, le *dulcitose*, incomplètement étudiée ; mais on doit y rattacher le *galactose* qui donne par hydrogénation la dulcite, et par oxydation l'acide mucique.

Le galactose se produit par hydratation du sucre de lait, ainsi que par oxydation de la gomme arabique au moyen de l'acide nitrique



$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^{12}O^6$$

Lactose. Glucose. Galactose.

Pour le préparer, on fait bouillir du sucre de lait avec de l'acide sulfurique au 1/15 pendant une heure; après refroidissement, on sature par le carbonate de baryum et on concentre. On obtient un liquide sirupeux qui laisse déposer des cristaux de galactose quand on l'additionne d'alcool.

Le galactose cristallise en prismes orthorhombiques fusibles à 142-144°, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool et l'éther. Il est dextrogyre. Il réduit la liqueur cupropotasisque, mais son pouvoir réducteur varie suivant la concentration des liqueurs et l'excès de solution cuivrique employé. Il réduit de même les sels d'argent et de bismuth.

Le galactose fermente directement et donne les mêmes produits que le glucose.

ARABINOSE $C^6H^{12}O^6$

692. — L'arabinose prend naissance par hydratation des gommes et des mucilages. On le prépare en faisant digérer au bain-marie de la gomme arabique avec de l'acide sulfurique étendu, et arrêtant l'opération lorsque le pouvoir rotatoire n'augmente plus. On neutralise par du carbonate de baryum, on concentre, on précipite des matières étrangères par l'alcool, on filtre et on évapore.

L'arabinose cristallise.

Il forme des prismes incolores, brillants, fusibles vers 160°, se prenant par refroidissement en une masse vitreuse. Il est très soluble dans l'eau, surtout à chaud, un peu soluble dans l'alcool. Ses solutions ont une saveur sucrée.

L'arabinose ne fermente pas, il est dextrogyre $\alpha_D = 118°$.

Il réduit facilement la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal.

Il dissout facilement la chaux avec laquelle il forme une combinaison.

LACTOSE OU SUCRE DE LAIT.

693. — Le lactose existe dans le lait de tous les mammifères. Il en a été extrait en 1619, par Fabrizio Bartholetti.

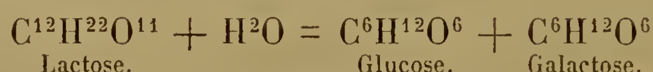
On le prépare en évaporant le petit lait provenant de la fabrication du fromage. Le sucre de lait qui se dépose est redissous dans l'eau, additionné de noir animal, puis abandonné à cristal-

lisation dans des vases où l'on dispose des baguettes de bois qui servent d'axe à la cristallisation. Aussi rencontre-t-on dans le commerce le sucre de lait en bâtons cylindriques formés par des cristaux groupés concentriquement.

Le lactose cristallise en prismes orthorhombiques terminés par un pointement octaédrique. Ils renferment une molécule d'eau de cristallisation qu'ils perdent à 140°. Leur densité est 1,53. Ils se dissolvent dans 6 parties d'eau froide et 2 parties d'eau bouillante. Ils sont insolubles dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse est dextrogyre. Récemment préparée, elle a un pouvoir rotatoire plus grand que celle qui a été abandonnée au repos ou qui a été chauffée.

Le lactose se colore vers 160° et se décompose à 175° en *lacto-caramel* et en une substance fusible à 203°.

Les acides étendus hydratent le lactose et le convertissent en un mélange de glucose et de galactose



$$\underset{\text{Lactose.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Galactose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

Cette même hydratation se produit sous l'influence de certains ferments solubles, notamment de l'invertine. Aussi la levure de bière fait-elle à la longue fermenter le lactose, mais seulement après l'avoir dédoublé par hydratation.

L'acide nitrique étendu l'oxide et le convertit en acide mucique, l'amalgame de sodium le transforme en dulcite.

L'anhydride acétique dissout le lactose en formant deux éthers : l'un, le *lactose tétracétique* $C^{12}H^{18}O^{11}(C^1H^3O)^4$ est soluble dans l'eau, son pouvoir rotatoire est +50°,1′; l'autre, le *lactose octacétique* $C^{12}H^{14}O^{11}(C^2H^3O)^8$ est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'acide acétique. Il fond vers 52°. Son pouvoir rotatoire est + 31°.

Le lactose ne s'unit pas avec le chlorure de sodium ; il forme des combinaisons définies avec les alcalis et les oxydes alcalino-terreux.

Pour reconnaître le lactose, on utilise ses propriétés réductrices. Il donne avec la liqueur de Fehling la même réaction que le glucose; il réduit à froid le nitrate d'argent ammoniacal. Enfin, on pourrait le distinguer du glucose par l'action de la levure de bière lavée pendant longtemps pour la débarrasser de l'invertine,

qui ne détermine pas la fermentation du lactose et provoque celle du glucose.

GOMMES.

694. — On désigne sous le nom de gommes et de mucilages des substances amorphes, solubles dans l'eau, ou susceptibles de se gonfler dans l'eau, et donnant de l'acide mucique quand on les traite par l'acide nitrique. Il se produit en même temps de l'acide oxalique, de l'acide tartrique et de l'acide saccharique.

Les gommes proviennent d'espèces botaniques fort diverses (légumineuses, rosacées), et leur composition chimique n'est vraisemblablement pas comparable. La seule bien étudiée est la gomme arabique.

Cette gomme, qui s'écoule des incisions faites aux troncs de certains *Acacias*, est facilement soluble dans l'eau. Ses solutions sont épaisses et adhésives. Elle est formée par le sel de calcium de l'*acide gummique*, que l'on peut isoler de la façon suivante : La solution de gomme est additionnée d'acide chlorhydrique, puis précipitée par l'alcool. Le précipité, lavé à l'alcool et séché, présente la composition $C^{12}H^{22}O^{11}$. Il perd une molécule d'eau entre 120 et 130°. Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Sa solution aqueuse est lévogyre, et ne traverse que difficilement la membrane du dialyseur.

Les gummates de potassium, de calcium, de baryum, sont solubles dans l'eau. Celui de plomb y est insoluble.

Lorsque l'on chauffe l'acide gummique de 120 à 150°, il est converti en *acide métagummique* insoluble dans l'eau. De même les gummates sont convertis en métagummates. Ces derniers sont de nouveau transformés en gummates solubles par l'ébullition prolongée avec l'eau.

Les autres gommes (gomme de cerisier, gomme adragante, etc.) sont un mélange de gummates solubles et de métagummates. On rencontre en outre dans la gomme adragante une sorte de mucilage désigné sous le nom de *bassorine*.

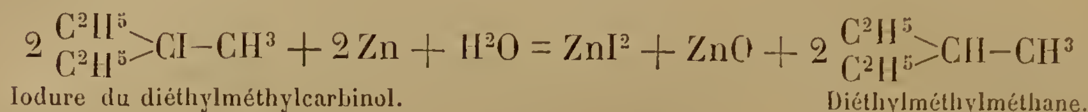
Les *mucilages* ne diffèrent des gommes que parce qu'ils ne se dissolvent pas dans l'eau, même par une ébullition prolongée. Ils s'y gonflent énormément en donnant une sorte de gelée. L'acide nitrique étendu les convertit en acide mucique. L'acide sulfurique les transforme en glucose fermentescible.

A ce groupe de substances, on doit rattacher la pectine et l'acide pectique, qui existent dans le suc des fruits.



DIÉTHYLMÉTHYLMÉTHANE $\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}>CH-CH^3$

695. — Cet hydrocarbure prend naissance dans la réduction de l'iodure du diéthylméthylcarbinol par le zinc en poudre



$$2\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}>CI-CH^3 + 2Zn + H^2O = ZnI^2 + ZnO + 2\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}>CH-CH^3$$

Iodure du diéthylméthylcarbinol. Diéthylméthylméthane.

C'est un liquide incolore, bouillant à 64°. Sa densité à 20° est 0,67.

Lorsque l'on traite par la potasse ce même iodure, on obtient un hydrocarbure non saturé, le *diméthyléthyléthylène*



$$\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}>CI-CH^3 + KOH = KI + H^2O + \begin{matrix}C^2H^5\\CH^3-CH\end{matrix}>C-CH^3$$

Cet hydrocarbure bout à 69-71°. L'acide sulfurique concentré le transforme en un polymère bouillant à 196-199°.



DIÉTHYLMÉTHYLCARBINOL $\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}>COH-CH^3$

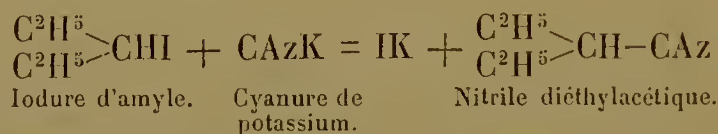
696. — Cet alcool est le seul connu des quatre isomères auxquels le diéthylméthylméthane pourrait donner naissance. On l'obtient en faisant réagir le zinc éthyle sur le chlorure d'acétyle et décomposant le produit par l'eau.

C'est un liquide incolore, bouillant à 119-121°. Les agents oxydants le convertissent en acide acétique. Son *chlorure* bout à 110°. Son *iodure* bout à 144°. On peut encore l'obtenir par combinaison directe de l'acide iodhydrique avec le diméthyléthyléthylène.



ACIDE DIÉTHYLACÉTIQUE $\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}>CH-CO^2H$

697. — Cet acide peut être obtenu par l'action du cyanure de potassium sur l'iodure d'amyle symétrique



$$\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}>CHI + CAzK = IK + \begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}>CH-CAz$$

Iodure d'amyle. Cyanure de potassium. Nitrile diéthylacétique.

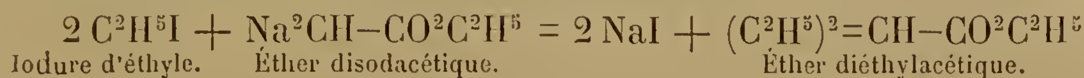
et saponification du nitrile formé.

C'est un liquide huileux, sentant la sueur, ayant une densité de 0,935.

Il bout à 195-197°. Son *sel d'argent* cristallise en longues aiguilles peu solubles.

Le *sel de calcium* est plus soluble à froid qu'à chaud.

L'*éther éthylique* bout à 151°. On a pu l'obtenir par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'éther disodacétique

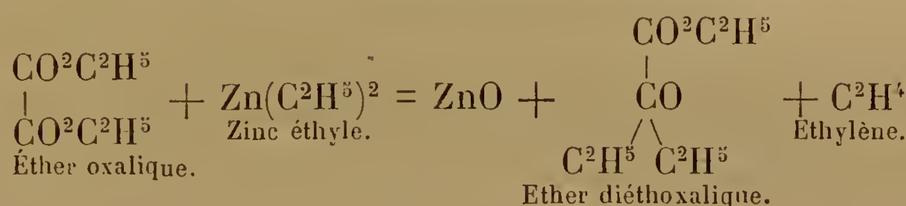


$$2\,C^2H^5I + Na^2CH{-}CO^2C^2H^5 = 2\,NaI + (C^2H^5)^2{=}CH{-}CO^2C^2H^5$$

Iodure d'éthyle. — Éther disodacétique. — Éther diéthylacétique.

ACIDE DIÉTHOXALIQUE.

698. — On obtient l'éther de cet acide en chauffant au bain-marie un mélange d'éther oxalique et de zinc éthyle



$$\begin{array}{c}CO^2C^2H^5\\|\\CO^2C^2H^5\end{array} + Zn(C^2H^5)^2 = ZnO + \begin{array}{c}CO^2C^2H^5\\|\\CO\\/\backslash\\C^2H^5\ \ C^2H^5\end{array} + C^2H^4$$

Éther oxalique. — Zinc éthyle. — Ether diéthoxalique. — Ethylène.

La saponification de cet éther fournit l'acide libre.

Il cristallise en prismes fusibles à 74°,5, solubles dans 2 parties d'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Le *sel d'argent* cristallise en longues aiguilles contenant une molécule d'eau de cristallisation, s'effleurissant dans l'air sec.

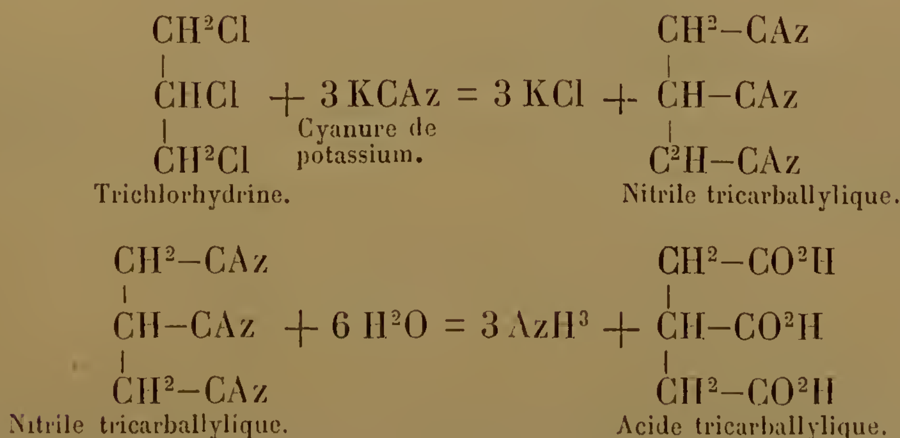
L'*éther éthylique* est un liquide d'odeur pénétrante, bouillant à 175°.

ACIDE TRICARBALLYLIQUE



$$\begin{array}{l}CH^2{-}CO^2H\\|\\CH{-}CO^2H\\|\\CH^2{-}CO^2H\end{array}$$

699. — L'acide tricarballylique se prépare en traitant la trichlorhydrine de la glycérine par le cyanure de potassium, et saponifiant par la potasse le nitrile formé



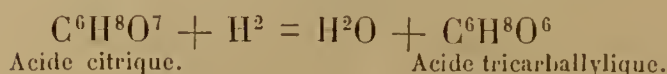
$$\begin{array}{l}CH^2Cl\\|\\CHCl\\|\\CH^2Cl\end{array} + 3\,KCAz = 3\,KCl + \begin{array}{l}CH^2{-}CAz\\|\\CH{-}CAz\\|\\C^2H{-}CAz\end{array}$$

Trichlorhydrine. — Cyanure de potassium. — Nitrile tricarballylique.

$$\begin{array}{l}CH^2{-}CAz\\|\\CH{-}CAz\\|\\CH^2{-}CAz\end{array} + 6\,H^2O = 3\,AzH^3 + \begin{array}{l}CH^2{-}CO^2H\\|\\CH{-}CO^2H\\|\\CH^2{-}CO^2H\end{array}$$

Nitrile tricarballylique. — Acide tricarballylique.

On l'obtient encore par réduction de l'acide aconitique ou de l'acide citrique au moyen de l'amalgame de sodium



$$C^6H^8O^7 + H^2 = H^2O + C^6H^8O^6$$

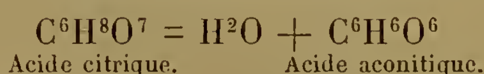
Acide citrique. Acide tricarballylique.

Il cristallise en prismes incolores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles à 158°, se décomposant à une température plus élevée. Il ne précipite ni par le chlorure de calcium, ni par le chlorure de baryum, mais par l'acétate de plomb. L'*éther éthylique* est un liquide incolore, peu soluble dans l'eau, bouillant à 300°.



ACIDE ACONITIQUE $\begin{array}{l} CH^2—CO^2H \\ | \\ C—CO^2H \\ CH^2—COH \end{array}$

700. — L'acide aconitique est l'acide non saturé correspondant à l'acide tricarballylique. Il est très répandu dans la nature. Il existe à l'état de sel de calcium dans l'*Aconitum napellus*, dans les *Delphinium*, dans les *Equisetum*. On l'obtient le plus facilement en chaffant rapidement de l'acide citrique jusqu'à ce que des gouttelettes huileuses apparaissent dans le col de la cornue

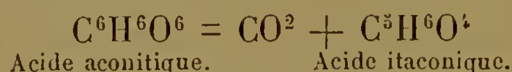


$$C^6H^8O^7 = H^2O + C^6H^6O^6$$

Acide citrique. Acide aconitique.

et épuisant le résidu par de l'éther bien exempt d'alcool. On a de meilleurs rendements en faisant bouillir pendant longtemps l'acide citrique avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Il cristallise en lamelles incolores, fusibles à 140°, facilement solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Quand on le chauffe au-dessus de son point de fusion, il perd de l'acide carbonique et donne de l'acide itaconique



$$C^6H^6O^6 = CO^2 + C^5H^6O^4$$

Acide aconitique. Acide itaconique.

L'hydrogène naissant le convertit en acide tricarballylique.

Le sel de calcium $(C^6H^3O^6)^2Ca^3,6H^2O$ cristallise en prismes incolores, peu solubles dans l'eau.

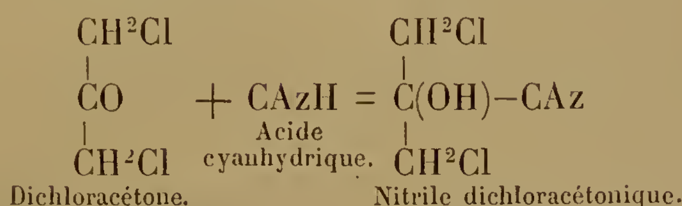


ACIDE CITRIQUE $\begin{array}{l} CH^2—CO^2H \\ | \\ C(OH)—CO^2H \\ | \\ CH^2—CO^2H \end{array}$

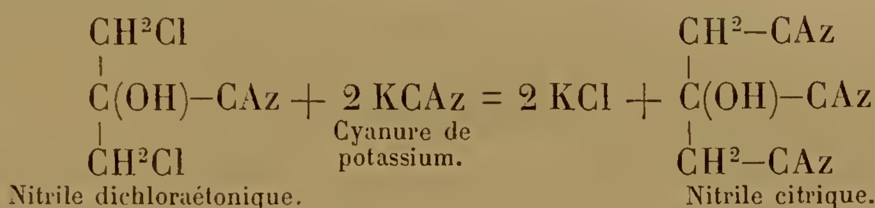
701. — L'acide citrique a été découvert par Scheele, en 1784, et étudié principalement par Vauquelin et Berzélius. Il existe dans

la plupart des végétaux mélangé avec les acides tartrique et malique.

MM. Grimaux et Adam en ont réalisé le synthèse en partant de la dichloracétone symétrique qui fixe une molécule d'acide cyanhydrique d'après l'équation



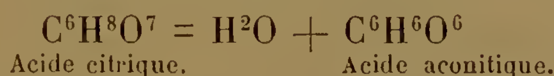
Ce nitrile, traité par le cyanure de potassium, donne naissance au nitrile citrique



dont il est facile de retirer l'acide citrique par saponification au moyen de l'acide chlorhydrique concentré.

On prépare l'acide citrique, principalement en Sicile, en pressant des citrons, et laissant fermenter un peu, pour détruire les matières mucilagineuses, puis filtrant, portant à l'ébullition et saturant par la craie. Le citrate tricalcique, presque insoluble à chaud, se dépose. On le décante, on le lave à l'eau bouillante, et on le décompose par l'acide sulfurique en ayant soin de ne pas en employer un excès. La liqueur concentrée laisse déposer l'acide citrique.

Il cristallise en prismes orthorhombiques contenant une molécule d'eau de cristallisation qu'il perd à 100°. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond dans son eau de cristallisation et se décompose vers 165° en eau et acide aconitique



Il se dégage en même temps de l'acétone.

A température plus élevée, il se produit de l'acide carbonique et de l'acide itaconique



L'acide citrique ne précipite ni par les alcalis, ni par les sels de calcium. Additionné d'un excès d'eau de chaux, il laisse déposer

du citrate tribasique de calcium, se précipitant par l'ébullition, et se dissolvant par le refroidissement si la liqueur est suffissamment étendue. Additionné d'ammoniaque, il précipite le chlorure de calcium.

On peut distinguer les acides citrique, malique et tartrique, par les deux réactions suivantes.

Le liquide additionné de chlorure de fer et de potasse précipite dans le cas de l'acide tartrique, mais non dans celui des acides citrique et malique.

Le perchlorure de fer et l'ammoniaque précipiteraient par l'acide malique, mais non par l'acide citrique.

L'acide citrique est fréquemment employé pour la préparation des limonades, on l'emploie comme rongeant dans l'industrie des indiennes.

CITRATES.

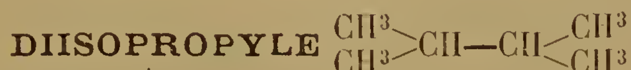
702. — L'acide citrique est un acide tribasique capable de former trois séries de sels ; les citrates sont généralement solubles.

Lorsque l'on sature de l'acide citrique par un excès d'ammoniaque et que l'on évapore, on obtient uniquement le *citrate biammonique* $C^6H^6O^7(AzH^4)^2$ en tables facilement solubles dans l'eau. Ce sel est fréquemment employé en analyse pour empêcher la précipitation des sels de fer par les alcalis. Le *citrate neutre de potassium* $C^6H^5O^7K^3,H^2O$ forme des prismes déliquescents, insolubles dans l'alcool. Le *sel monoacide* $C^6H^6O^7K^2$ s'obtient en évaporant deux molécules du sel neutre avec une molécule d'acide citrique, sous forme d'une masse blanche, amorphe, très soluble. Le *sel diacide* $C^6H^7O^7K,2H^2O$ forme de gros cristaux transparents. solubles dans l'eau et l'alcool. Le *sel d'argent* $C^6H^5O^7Ag^3$ est un précipité cristallin, peu soluble dans l'eau, se décomposant avec explosion lorsque l'on le chauffe. Le *citrate neutre de calcium* $(C^6H^7O^7)^2Ca^3,4H^2O$ est une poudre cristalline, un peu soluble dans l'eau froide, se précipitant par l'ébullition.

Les éthers citriques prennent naissance lorsque l'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique d'acide citrique.

Le *citrate méthylique* $C^6H^7O^7(CH^3)^3$ peut cristalliser en prismes qui restent très longtemps en surfusion. Il bout à 190°. Le *citrate triéthylique* $C^6H^7O^7(C^2H^5)^3$ est un liquide huileux bouillant vers 280°.

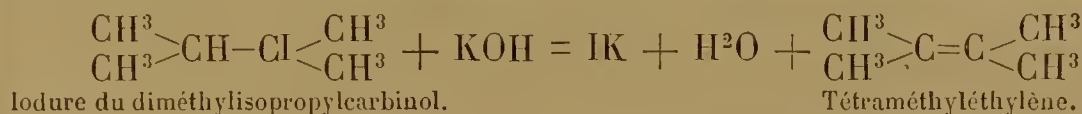
L'oxhydrile alcoolique qui reste dans le citrate triéthylique peut été éthérifié par l'anhydride acétique. On obtient ainsi l'*acétylcitrate d'éthyle* $C^3H^4(C^2H^3O^2)(CO^2C^2H^5)^3$ liquide insoluble dans l'eau, bouillant à 288°.



DIISOPROPYLE $\frac{CH^3}{CH^3}>CH-CH<\frac{CH^3}{CH^3}$

703. — Le sodium réagit sur un mélange d'iodure d'isopropyle et d'éther aqueux en donnant du propylène, du propane, et un hydrocarbure liquide, le diisopropyle. Celui-ci bout à 58°. Sa densité à 17° est 0,67. Le chlore le convertit en chlorure d'hexyle $C^6H^{13}Cl$ et chlorure d'hexylène $C^6H^{12}Cl^2$.

Le *tétraméthyléthylène* C^6H^{12} peut être obtenu en traitant par la potasse alcoolique l'iodure du diméthylisopropylcarbinol



$$\frac{CH^3}{CH^3}>CH-CI<\frac{CH^3}{CH^3} + KOH = IK + H^2O + \frac{CH^3}{CH^3}>C=C<\frac{CH^3}{CH^3}$$

Iodure du diméthylisopropylcarbinol. Tétraméthyléthylène.

C'est un liquide bouillant à 73°. L'acide sulfurique le polymérise facilement.

DIMÉTHYLISOPROPYLCARBINOL.

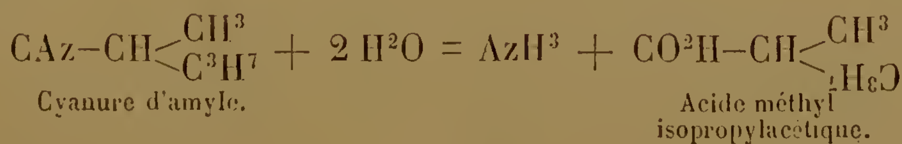
704. — Le zinc méthyle réagit sur le chlorure de butyryle en donnant un alcool tertiaire, le *diméthylisopropylcarbinol*, liquide incolore, bouillant à 118-119°, se prenant par refroidissement en une masse cristalline fusible à—25°.

Nous avons vu que le diisopropyle, traité par le chlore, fournit un chlorure $C^6H^{13}Cl$. Celui-ci traité par l'acétate d'argent, fournit un acétate $C^6H^{13}(C^2H^3O^2)$ bouillant à 155-160°. La saponification de cet acétate donne un alcool bouillant à 150°, qui doit être représenté par la formule



$$\frac{CH^2OH}{CH^3}>CH-CH<\frac{CH^3}{CH^3}$$

L'acide correspondant, ou *acide méthylisopropylacétique*, s'obtient par saponification du cyanure d'amyle dérivé de l'iodhydrate d'amylène

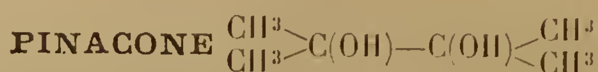


$$CAz-CH<\frac{CH^3}{C^3H^7} + 2\,H^2O = AzH^3 + CO^2H-CH<\frac{CH^3}{C^3H^7}$$

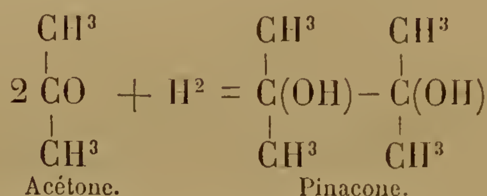
Cyanure d'amyle. Acide méthyl isopropylacétique.

Cet acide bout à 193°, et possède une odeur agréable. Le *sel*

d'argent cristallise en aiguilles brillantes. Le *sel de calcium* est une masse cristalline plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude. L'*éther éthylique* bout à 153°.



705. — Ce composé est un glycol hexylénique qui se forme en même temps que l'alcool isopropylique par hydrogénation de l'acétone au moyen du sodium (voir § **469**)



La partie huileuse qui surnage est décantée et rectifiée. La partie qui passe entre 100 et 200°, traitée par l'eau, laisse déposer des cristaux d'hydrate de pinacone, dont il est facile de retirer la pinacone anhydre.

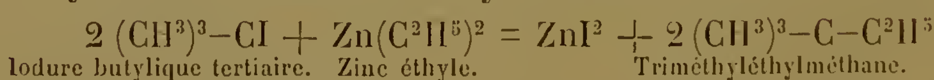
La pinacone forme une masse incolore, fusible à 42°, bouillant à 175°. Au contact de l'eau, elle forme un hydrate $C^6H^{14}O^2,6H^2O$, qui commence à distiller à 100° en se dissociant. Il s'effleurit facilement.

Le perchlorure de phosphore la convertit en un dichlorure $C^6H^{12}Cl^2$, fusible à 158°, commençant à se sublimer à 100°.

Les acides lui font perdre une molécule d'eau et la transforment en pinacoline $C^6H^{12}O$. Celle-ci est un liquide incolore bouillant à 106°, presque insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Elle ne se combine pas avec le bisulfite de sodium. L'hydrogénation la convertit en *alcool pinacolique* $C^6H^{14}O$ qui devrait être identique avec le diméthylisopropylcarbinol, mais qui subit une transposition moléculaire. Cet alcool est un corps solide, fusible à +4°, bouillant à 120°. Son chlorure est liquide et bout à 162°.

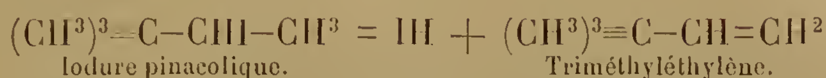
TRIMÉTHYLÉTHYLMÉTHANE.

706. — Cet hydrocarbure prend naissance par l'action du zinc éthyle sur l'iodure de butyle tertiaire



C'est un liquide incolore bouillant à 48°. Sa densité à 17° est 0,67.

L'hydrocarbure non saturé correspondant, le *triméthyléthylène*, prend naissance lorsque l'on fait bouillir avec de l'eau l'iodure de l'alcool pinacolique



$$(CH^3)^3{-}C{-}CHI{-}CH^3 = HI + (CH^3)^3{=}C{-}CH{=}CH^2$$

C'est un liquide incolore, bouillant à 70°.

ACIDE DIMÉTHYLÉTHYLACÉTIQUE.

707. — Cet acide s'obtient en chauffant à 120°, pendant longtemps, avec de l'acide chlorhydrique fumant, le nitrile obtenu par l'action du cyanure de mercure et de potassium sur l'iodure de diméthyléthylcarbinol.

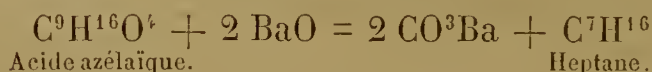
Cet acide est un liquide huileux, se prenant en une masse cristalline à —14°, bouillant à 184—186°. Son *sel de baryum* $(C^6H^{11}O^2)^2Ba,5H^2O$ forme de grandes lamelles s'effleurissant à l'air. Le *sel d'argent* cristallise en longues aiguilles.

CHAPITRE V

Parmi les composés contenant sept atomes de carbone et plus, il en est peu dont la constitution soit bien connue, et ici le nombre des isomères possibles devient considérable. Aussi nous serons souvent forcés d'abandonner l'ordre que nous avons suivi jusqu'ici, qui consiste à rattacher chaque corps à l'hydrocarbure saturé présentant le même noyau, nous bornant à rapprocher les corps qui dérivent les uns des autres.

HEPTANE NORMAL.

708. — Ce corps existe en quantité notable dans le pétrole américain, dont on peut le retirer par fractionnement. On l'obtient plus pur en distillant l'acide azélaïque avec la baryte



$$\underset{\text{Acide azélaïque.}}{C^9H^{16}O^4} + 2\,BaO = 2\,CO^3Ba + \underset{\text{Heptane.}}{C^7H^{16}}$$

Il forme aussi la majeure partie de l'essence du *Pinus sabiniana*. C'est un liquide bouillant à 98°,5. Sa densité à 19° est 0,607.

On connaît deux *heptylènes*, correspondant à l'heptane normal, obtenus par l'action de la potasse sur les chlorures d'heptyle primaire et secondaire. Le premier $CH^2{=}CH{-}C^5H^{11}$ bout à 98°. Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique ; il s'unit aussi avec l'eau pour régénérer l'alcool secondaire.

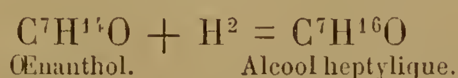
Le second $CH^3{-}CH{=}CH{-}C^4H^9$ s'obtient en traitant le chlorure secondaire par l'acétate de potassium. Il se combine également à froid avec l'acide chlorhydrique. L'acide chromique le convertit en un mélange d'acides acétique et valérique.

ALCOOL HEPTYLIQUE PRIMAIRE.

709. — L'alcool normal primaire est contenu en petite quan-

tité dans l'huile de marc de raisins ou de pommes de terre. On peut l'obtenir en partant de l'heptane du pétrole, en le traitant par le chlore, et saponifiant le chlorure formé par l'acétate de potassium, puis la potasse.

On le prépare à l'état de pureté par hydrogénation de l'œnanthol



$$C^7H^{14}O + H^2 = C^7H^{16}O$$

Œnanthol. Alcool heptylique.

Il bout à 170-172°. Sa densité à 16° est 0,830. Par oxidation, il donne l'acide œnanthylique normal.

Son *chlorure* bout à 159°, son *bromure* à 178°, son *acétate* à 191°.

ALDÉHYDE ET ACIDE ŒNANTHYLIQUES.

710. — L'aldéhyde œnanthylique, ou *œnanthol* s'obtient par distillation sèche de l'huile de ricin. Le liquide distillé est chauffé à l'ébullition avec une solution concentrée de carbonate de potassium. La couche huileuse est décantée et agitée avec du bisulfite de sodium. Par refroidissement de celui-ci, il se dépose des cristaux de bisulfite d'œnanthylsodium. On les lave à l'éther, et on les décompose par l'acide chlorhydrique étendu.

L'œnanthol est un liquide incolore, très mobile, bouillant de 155 à 158°, ayant une odeur très pénétrante. Il est très peu soluble dans l'eau avec laquelle il forme un hydrate $2C^7H^{14}O,H^2O$ qui cristallise en tables incolores. Il s'unit facilement avec le bisulfite de sodium, et la combinaison obtenue cristalise en paillettes enchevêtrées, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool froid et dans l'éther.

Par oxydation, l'œnanthol fournit l'*acide œnanthylique*. Celui-ci existe en petite quantité dans le vin et dans les alcools d'industrie, à l'état d'éthers. On peut l'obtenir par hydratation du cyanure d'hexyle normal, mais on le prépare le plus aisément en chauffant avec ménagement l'huile de ricin avec l'acide azotique. Le liquide distillé est décanté, séché, et rectifié.

L'acide œnanthylique est un liquide huileux, d'une faible odeur d'acide gras, cristallisant dans un mélange réfrigérant et fondant à 5°. Il bout à 222°. Sa densité est 0,935 à 0°. L'*œnanthylate de baryum* est anhydre; celui de calcium $(C^7H^{13}O^2)^2Ca,H^2O$ cristallise en aiguilles brillantes, solubles dans l'alcool absolu bouillant. L'*éther éthylique* $C^7H^{13}O^2,C^2H^5$ bout à 187°. Son *chlorure* ne bout

pas sans décomposition. Son *anhydride* est un liquide épais, bouillant à 272, ne s'hydratant que difficilement pour reproduire l'acide.

AMYLMÉTHYLCARBINOL.

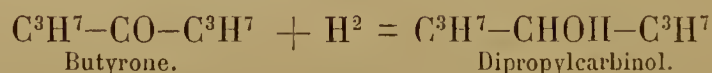
Cet alcool s'obtient en même temps que l'alcool primaire en traitant l'heptane normal par le chlore, et saponifiant le produit formé. C'est un liquide incolore, bouillant à 160-162°. Par oxydation, il se dédouble en acides acétique et valérique, ce qui lui fait attribuer la constitution



$$CH^3-CH-OH-C^5H^{11}$$

DIPROPYLCARBINOL.

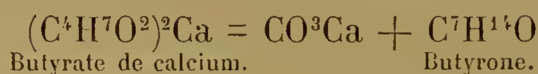
711. — Cet alcool, isomère des deux précédents, s'obtient par hydrogénation de la butyrone



$$\underset{\text{Butyrone.}}{C^3H^7-CO-C^3H^7} + H^2 = \underset{\text{Dipropylcarbinol.}}{C^3H^7-CHOH-C^3H^7}$$

C'est un liquide incolore, d'odeur piquante, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, bouillant à 149-150°. Son iodure bout à 180°.

La *butyrone* est l'acétone correspondante. Elle se produit par distillation sèche du butyrate de calcium



$$\underset{\text{Butyrate de calcium.}}{(C^4H^7O^2)^2Ca} = CO^3Ca + \underset{\text{Butyrone.}}{C^7H^{14}O}$$

C'est une huile incolore, bouillant à 144°, ayant une densité de 0.83. Le perchlorure de phosphore la convertit en un chlorure $C^3H^7—CCl^2—C^3H^7$, bouillant à 116°.



ACIDE α PIMÉLIQUE $CH^2<^{CH^2—CH^2—CO^2H}_{CH^2—CH^2—CO^2H}$

712. — Cet acide se forme par oxydation de la subérone au moyen de l'acide nitrique. Il cristallise en gros prismes rhombiques, fusibles à 103°. Le *sel de calcium* $C^7H^{10}O^4Ca$ est moins soluble à chaud qu'à froid, aussi se sépare-t-il à l'état cristallin lorsque l'on chauffe sa solution saturée à froid.

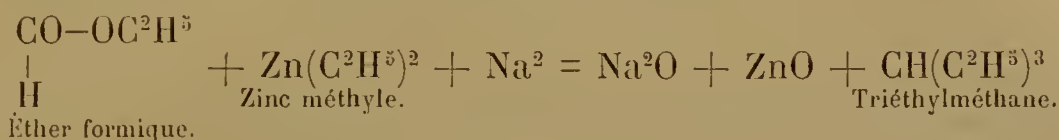
COMPOSÉS NON NORMAUX.

On connaît plusieurs heptanes non normaux qui sont :

Le *diméthylbutylméthane* $C^4H^9—CH<^{CH^3}_{CH^3}$ qui prend naissance

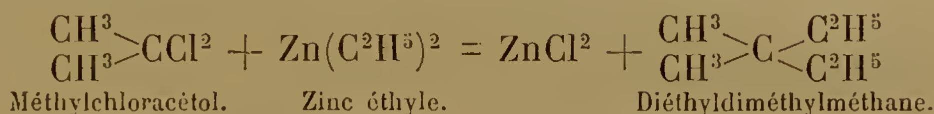
par l'action du sodium sur un mélange d'iodure d'éthyle et d'iodure d'amyle. C'est un liquide incolore, bouillant à 89°,5; sa densité à 18° est 0,68. Il paraît exister également dans le pétrole de Pensylvanie.

La *triéthylméthane* $(C^2H^5)^3CH$ s'obtient par l'action du sodium et du zinc éthyle sur l'éther formique



Il bout à 96°. Sa densité à 27° est 0,69.

Enfin le *diéthyldiméthylméthane* prend naissance par l'action du zinc éthyle sur le méthylchloracétol



Il bout à 86-87°. Sa densité à 0° est 0,71.

ALCOOLS HEPTYLIQUES.

713. — Aux heptanes non normaux correspondent 34 alcools heptyliques possibles. Les alcools primaires sont tous inconnus. On a au contraire préparé un certain nombre d'alcools secondaires et tertiaires, grâce aux méthodes si simples de synthèse de ces deux classes de composés.

L'*isoamylméthylcarbinol* $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH—CH^2—CH^2—CH(OH)—CH^3$ a été obtenu en hydrogénant l'acétone correspondante. C'est un liquide incolore, bouillant à 148°. Son *chlorure* bout à 135°, son iodure à 166°. Par oxydation, il régénère le *méthylisoamylecarbonyle* qui lui a donné naissance. Celui-ci s'obtient par l'action du zinc amyle sur le chlorure d'acétyle. Il bout à 143-144°.

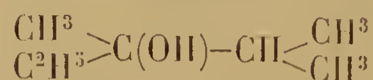


Le *diisopropylcarbinol* se prépare de même par hydrogénation de l'isobutyrone. Il bout à 131°. L'*isobutyrone*, obtenue par distillation sèche de l'isobutyrate de calcium bout à 144°.

Le *triéthylcarbinol* $(C^2H^5)^3COH$ s'obtient par l'action du chlorure de propionyle sur le zinc éthyle. Il bout à 140° Par oxydation, il donne les acides acétique et propionique.

Le *diméthylisobutylcarbinol* $(CH^3)^2C(OH)—CH^2—CH(CH^3)^2$ s'obtient par l'action du zinc méthyle sur le chlorure de valéryle. Il bout à 129°. L'oxydation le scinde en acide acétique et acide isobutyrique.

Le *méthyléthylisopropylcarbinol*



se forme par l'action du zinc méthyle sur le chlorure de butyryle monobromé. Il bout à 138-140°. Les oxydants le convertissent en acide acétique et méthyléthylacétone.

Enfin le *pentaméthyléthol* $(CH^3)^3C—C(OH)(CH^3)^2$ s'obtient en faisant réagir le zinc méthyle sur le chlorure triméthylacétique. Il est solide, fond à 170° et bout à 131°. Il forme un hydrate $2C^7H^{16}O,H^2O$, fusible à 83°.

ACIDE PIMÉLIQUE $C^5H^{10}(CO^2H)^2$

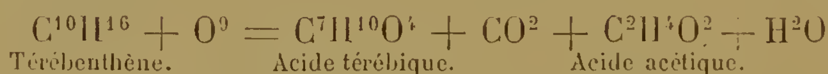
714. — L'acide pimélique se forme dans l'oxydation de l'acide oléique par l'acide azotique, ainsi que dans l'action de la potasse en fusion sur le camphre. Cet acide fond à 114° et peut être distillé sans décomposition. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble à chaud.

Le *pimélate d'argent* $C^7H^{10}O^4Ag^2$ est un précipité blanc insoluble dans l'eau.

Le *pimélate d'éthyle* $C^7H^{10}O^4(C^2H^5)^2$ est un liquide bouillant à 185° en se décomposant.

ACIDE TÉRÉBIQUE.

715. — L'oxydation de l'essence de térébenthine fournit de l'acide *térébique*



$$C^{10}H^{16} + O^9 = C^7H^{10}O^4 + CO^2 + C^2H^4O^2 + H^2O$$

Térébenthène. Acide térébique. Acide acétique.

On mélange peu à peu une partie d'essence de térébenthine avec 8 à 9 parties d'acide nitrique chaud. Lorsque le dégagement de vapeurs rutilantes a cessé, on sépare une résine qui s'est formée, on concentre la liqueur jusqu'à ce qu'elle commence à se décomposer, et on étend d'un égal volume d'eau. On filtre pour séparer l'acide téréphtalique qui se dépose, et on évapore à cristallisation.

L'acide térébique forme des prismes brillants, fusibles à 174°.

facilement sublimables, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. C'est un acide monobasique, ainsi le *térébate de potassium* a pour formule $C^7H^9O^4K$.

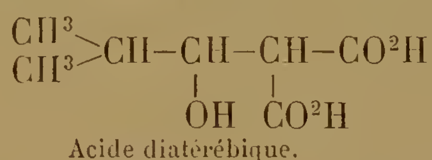
L'ébullition de cet acide avec les bases, le convertit en *diatérébates*.

Le *sel de calcium* $C^7H^{10}O^5Ca, {}^3H^2O$ cristallise en petites tables peu solubles.

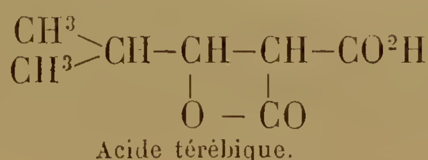
Le *sel d'argent* $C^7H^{10}O^5Ag$ forme des aiguilles peu solubles.

L'acide *diatérébique* libre ne peut être isolé; il se décompose au moment de sa formation en eau et en son anhydride, l'acide térébique.

Les réactions qui précèdent et le mode de formation de l'acide térébique permettent de leur assigner les constitutions suivantes :



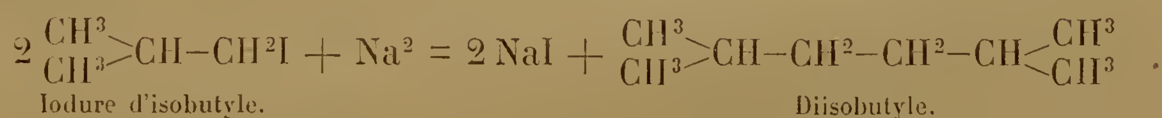
Acide diatérébique.



Acide térébique.

OCTANES.

716. — Les octanes connus sont au nombre de deux, le *dibutyle* ou octane normal et le *diisobutyle*. On les obtient en faisant réagir le sodium sur les iodures de butyle ou d'isobutyle



Le dibutyle est un liquide incolore, bouillant à 124°. Sa densité à 17° est 0,703.

Le diisobutyle bout à 109°. Sa densité à 0° est 0,7135.

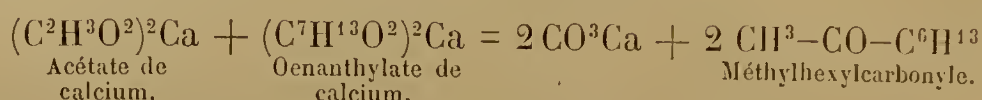
ALCOOLS OCTYLIQUES.

717. — L'*alcool octylique primaire normal* existe à l'état d'éther dans l'essence d'*Heracleum spondylium* et de *Pastinaca sativa*. On récolte les fruits parfaitement mûrs, et on les distille dans un courant de vapeur d'eau quelques mois après leur récolte. Le liquide distillé est décanté, et chauffé plusieurs heures au réfrigérant ascendant avec de la potasse alcoolique. On distille, on précipite les dernières portions par l'eau, on décante l'huile qui surnage, on la sèche et on la rectifie.

L'alcool octylique est une huile incolore, bouillant à 190°. Sa densité à 0° est 0,83.

Son *chlorure* bout à 180°, son *iodure* à 220°. L'*éther octylique* $(C^8H^{17})^2O$ ne distille pas sans décomposition.

L'*alcool octylique normal secondaire* ou *méthylhexylcarbinol* s'obtient en distillant l'huile de ricin avec de la potasse. On peut également le préparer en partant des octanes du pétrole, les traitant par le chlore, puis saponifiant le produit obtenu. Il bout à 179°, son chlorure bout à 175°. Il donne par oxydation le *méthylhexylcarbonyle*. Celui-ci peut encore être obtenu par distillation d'un mélange d'acétate et d'œnanthylate de calcium



$$(C^2H^3O^2)^2Ca + (C^7H^{13}O^2)^2Ca = 2\,CO^3Ca + 2\,CH^3{-}CO{-}C^6H^{13}$$

Acétate de calcium. Oenanthylate de calcium. Méthylhexylcarbonyle.

Le méthylhexylcarbonyle bout à 171°. Sa densité est 0,818. Par oxydation, il fournit de l'acide acétique et de l'acide caproïque normal.

L'*isodibutol* $(CH^3)^3{\equiv}C{-}CH^2{-}CH{<}^{CH^3}_{CH^2OH}$ s'obtient en traitant par l'oxyde d'argent, le chlorhydrate de diisobutylène. Il bout à 147°, et possède une odeur camphrée.

Le *triéthyléthol* $(C^2H^5)^2{-}CH{-}CH(OH){-}C^2H^5$ s'obtient par l'action du zinc méthyle sur le bromure d'acétyle monobromé. Il bout à 165-166°.

Le *propyldiéthylcarbinol* $(C^2H^5)^2C(OH){-}CH^2{-}C^2H^5$ se prépare de même en faisant réagir le zinc éthyle sur le chlorure de butyryle. Il bout vers 150°.

ACIDE CAPRYLIQUE $C^8H^{16}O^2$

718. — L'acide caprylique existe à l'état d'éthers dans les beurres; dans l'huile de coco, à l'état de glycéride. Il se produit également par oxydation des graisses au moyen de l'acide azotique.

On l'extrait de l'huile de coco en saponifiant celle-ci par une lessive de soude bouillante. Le savon, précipité par le sel est redissous dans l'eau, distillé avec de l'acide sulfurique étendu; le liquide distillé, saturé par la baryte, laisse déposer du caprylate de baryum, mélangé quelquefois de caprate, que l'on peut séparer par cristallisations. L'acide libre s'obtient en décomposant le sel de baryum par l'acide sulfurique. L'acide caprylique surnage ; on le sèche et on le rectifie.

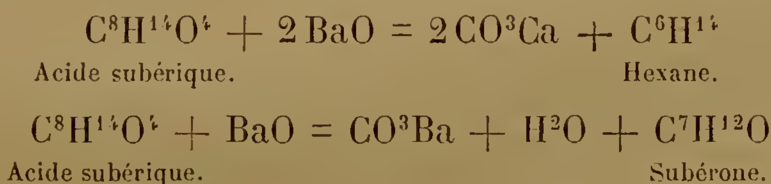
L'acide caprylique est peu soluble dans l'eau, très soluble dans

l'alcool et l'éther; il fond à 15° et bout à 238°. Le *caprylate de baryum* cristallise en lamelles anhydres à éclat gras. Le *caprylate d'éthyle* bout à 214°.

ACIDE SUBÉRIQUE $C^8H^{14}O^4$

719. — L'acide subérique se produit dans l'oxydation par l'acide nitrique d'un grand nombre de substances telles que le liège (*suber*), les matières grasses, etc. On le prépare en faisant bouillir au réfrigérant ascendant dans un ballon spacieux l'acide stéarique avec 2 à 3 fois son poids d'acide nitrique de densité, 1,3. On distille ensuite la moitié du liquide, et on abandonne le résidu dans un endroit frais. L'acide subérique se dépose, mélangé d'acide sébacique et d'acide azaléique, tandis que les acides succinique et adipique formés restent en solution. Le précipité est épuisé par l'alcool et l'éther froids qui ne dissolvent guère l'acide subérique, puis purifié par cristallisations.

L'acide subérique cristallise en longues aiguilles orthorhombiques, fusibles à 140°, se sublimant entre 150 et 160°. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude. Lorsque l'on le chauffe avec la baryte, il se décompose en hexane normal et *subérone*



$$\underset{\text{Acide subérique.}}{C^8H^{14}O^4} + 2\,BaO = 2\,CO^3Ca + \underset{\text{Hexane.}}{C^6H^{14}}$$

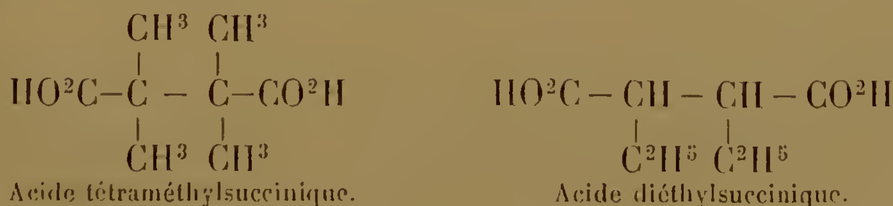
$$\underset{\text{Acide subérique.}}{C^8H^{14}O^4} + BaO = CO^3Ba + H^2O + \underset{\text{Subérone.}}{C^7H^{12}O}$$

La subérone est un liquide très altérable, d'odeur agréable, bouillant à 180°.

La *subérate de baryum* $C^8H^{12}O^4Ba$ est anhydre; il est soluble dans 60 parties d'eau froide.

Le *subérate d'éthyle* $C^8H^{12}O^4(C^2H^5)^2$ bout vers 260°.

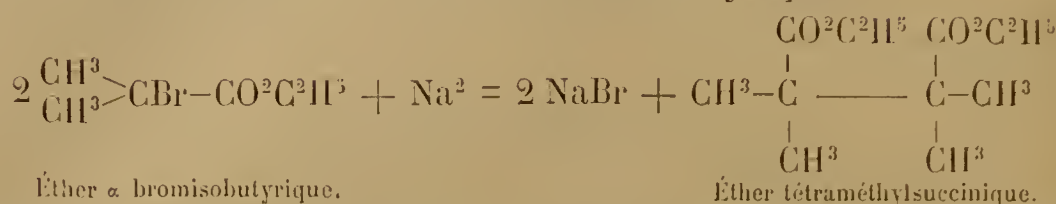
L'acide subérique paraît être l'acide normal, homologue direct de l'acide succinique. On lui connaît deux isomères, les *acides tétraméthylsuccinique* et *diéthylsuccinique*



$$HO^2C-\underset{CH^3}{\overset{CH^3}{C}}-\underset{CH^3}{\overset{CH^3}{C}}-CO^2H \qquad HO^2C-\underset{C^2H^5}{CH}-\underset{C^2H^5}{CH}-CO^2H$$

Acide tétraméthylsuccinique. — Acide diéthylsuccinique.

Ces deux acides, ou plutôt leurs éthers, prennent naissance par l'action du sodium sur les éthers bromobutyriques



$$2\,{}^{CH^3}_{CH^3}{>}CBr-CO^2C^2H^5 + Na^2 = 2\,NaBr + \begin{matrix} & CO^2C^2H^5 & & CO^2C^2H^5 & \\ CH^3- & C & \text{———} & C & -CH^3 \\ & CH^3 & & CH^3 & \end{matrix}$$

Éther α bromisobutyrique. Éther tétraméthylsuccinique.

L'*éther tétraméthylsuccinique* est un liquide oléagineux, bouillant à 230°. Sa densité est 1,012. La potasse alcoolique le saponifie facilement.

L'acide libre cristallise en lamelles fusibles à 95°, se sublimant au-dessus de 100°.

L'*éther diéthylsuccinique* obtenu de même au moyen de l'éther α bromobutyrique bout à 235°.

NONANES C^9H^{20}

720. — Il existe dans les pétroles des hydrocarbures correspondant à cette formule, bouillant à 147°. On en obtient également en décomposant la paraffine par la chaleur.

Le nonane normal a été obtenu par réduction de l'acide nonylique normal au moyen de l'acide iodhydrique. Il bout à 149°5.

Par l'action du sodium sur l'iodure d'isopropyle, on obtient un hydrocarbure ayant pour formule $\begin{matrix} CH^2\text{—}C^3H^7 \\ | \\ CH^3\text{—}CH\text{—}C^3H^7 \end{matrix}$ bouillant à 130°.

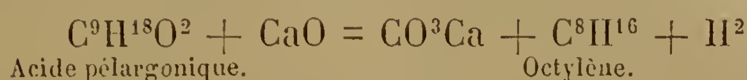
ACIDES NONYLIQUES $C^9H^{18}O^2$

721. — L'acide *pélargonique* ou *nonylique normal* existe dans l'essence de *Pelargonium roseum*. Il prend naissance dans l'oxydation par l'acide azotique des matières grasses, et principalement de l'essence de Rhue (*Ruta graveolens*).

Pour le préparer, on chauffe parties égales d'essence de Rhue et d'acide azotique étendu de son volume d'eau. Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses, on décante l'huile acide, on la lave à l'eau, puis on l'épuise par la potasse. La solution, saturée par l'acide sulfurique, laisse distiller l'acide pélargonique lorsqu'on la chauffe.

Cet acide est une huile incolore, d'une odeur faible, se prenant dans la glace en aiguilles, fondant à + 12°. Il bout à 253°. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Chauffé avec la chaux sodée, il fournit l'octylène normal



$$C^9H^{18}O^2 + CaO = CO^3Ca + C^8H^{16} + H^2$$
Acide pélargonique. Octylène.

L'acide pélargonique, additionné d'ammoniaque et chauffé, se prend en une gelée translucide, semblable à l'empois d'amidon, mais fort soluble dans l'alcool.

Le *sel de baryum* est en larges lames nacrées, anhydres, peu solubles dans l'alcool. L'*éther pélargonique* $C^9H^{17}O^2,C^2H^5$ est une huile d'odeur agréable, bouillant à 216-218°.

Lorsque l'on traite l'iodure d'octyle secondaire normal par le cyanure de potassium, on obtient un nitrile dont la saponification fournit l'acide *isononylique* $\begin{matrix}CH^3\\CO^2H\end{matrix}>C^7H^{14}$. Celui-ci bout à 244-246°.

ACIDE AZÉLAIQUE $C^9H^{16}O^4$

722. — Cet acide est encore connu sous le nom d'*acide lépargylique*. Nous avons indiqué à propos de l'acide subérique, § **719**. son mode de préparation. On le purifie en traitant l'acide subérique brut par l'éther, en soumettant la partie dissoute à des cristallisations fractionnées dans ce dissolvant. L'acide azélaïque est le plus soluble, et se concentre dans les eaux-mères.

Il cristallise en aiguilles aplaties, difficilement solubles dans l'eau froide très solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Il fond à 106°. Chauffé avec l'hydrate de baryte, il donne l'heptane normal.

SÉRIE CAPRIQUE.

723. — Les composés à 10 atomes de carbone que nous allons décrire semblent être des composés normaux. Ils ont tous été dérivés de l'*acide caprique* $C^{10}H^{20}O^2$. Nous avons indiqué, § **718**, comment on peut extraire cet acide de l'huile de coco, mais on le rencontre également à l'état de glycéride dans le beurre ; à l'état de caprate d'amyle dans les portions supérieures des huiles de distillerie.

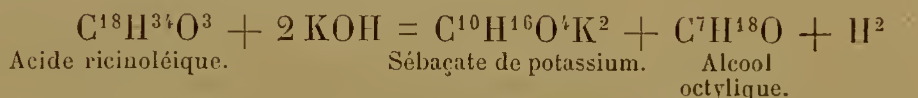
L'acide caprique cristallise en lames incolores, d'une odeur de bouc. Il fond à 27°, est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther ; mais on ne peut l'obtenir cristallisé par évaporation des solutions alcooliques ou éthérées.

Le *caprate de calcium* est anhydre, très peu soluble dans l'eau, même bouillante.

La distillation sous pression réduite d'un mélange de caprate et de formiate de baryum fournit l'*aldéhyde caprique*, liquide incolore, bouillant à 63° sous une pression de 15mm de mercure. L'hydrogénation de cette aldéhyde par le zinc et l'acide acétique donne l'*alcool décylique normal*, corps solide, cristallisé, fondant à + 7°, bouillant à + 119° (H = 0m,015). Son *acétate* bout à 125° (H = 0,015). Par réduction de l'alcool au moyen de l'acide iodhydrique, on obtient le *décane* normal $C^{10}H^{20}$, bouillant à 173° (H = 0,760mm) et à 63° (H = 0m015).

ACIDE SÉBACIQUE $C^{10}H^{18}O^4$

724. — L'acide sébacique s'obtient en même temps que ses homologues inférieurs dans l'oxydation des graisses. On le prépare plus pur en chauffant l'huile de ricin (dix parties) avec dix parties de soude caustique et une partie d'eau, jusqu'à ce qu'il se dégage d'épaisses vapeurs blanches



$$\underset{\text{Acide ricinoléique.}}{C^{18}H^{34}O^3} + 2\,KOH = \underset{\text{Sébaçate de potassium.}}{C^{10}H^{16}O^4K^2} + \underset{\text{Alcool octylique.}}{C^7H^{18}O} + H^2$$

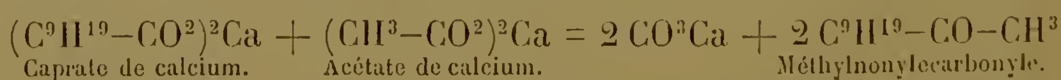
Le résidu est acidulé par l'acide sulfurique et épuisé par l'éther. On purifie l'acide sébacique par cristallisations.

L'acide sébacique cristallise en lamelles brillantes insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 127-128°.

MÉTHYLNONYLCARBONYLE $C^9H^{19}—CO—CH^3$

725. — L'essence de Rhue (*Ruta graveolens*), soumise à la distillation fractionnée, laisse passer entre 223 et 226° le méthylnonylecarbonyle qui forme le majeure partie de l'essence. On l'obtient plus pure en traitant cette même essence par le bisulfite de sodium, faisant cristalliser la combinaison bisulfitique obtenue, et la décomposant par le carbonate de sodium.

On peut aussi l'obtenir synthétiquement en distillant un mélange d'acétate et de caprate de calcium



$$\underset{\text{Caprate de calcium.}}{(C^9H^{19}-CO^2)^2Ca} + \underset{\text{Acétate de calcium.}}{(CH^3-CO^2)^2Ca} = 2\,CO^3Ca + \underset{\text{Méthylnonylcarbonyle.}}{2\,C^9H^{19}-CO-CH^3}$$

C'est un liquide incolore, d'odeur désagréable, présentant une

fluorescence violette. Il bout à 225° et se solidifie dans la glace en une masse cristalline fusible à + 15°.

L'oxydation le convertit en acide acétique et acide pélargonique. Cette acétone fixe l'hydrogène naissant et se convertit en alcool undécylénique $C^9H^{19}—CHOH—CH^3$ bouillant à 228-229°.

La réduction par l'acide iodhydrique fournit l'*undécane normal* $C^{11}H^{24}$ liquide incolore, bouillant à 194°5 qui existe également dans le pétrole d'Amérique et dans les produits de décomposition des acides gras par la vapeur d'eau surchauffée.

DODÉCANE NORMAL $C^{12}H^{25}$

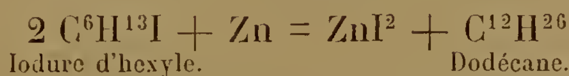
726. — Le dodécane normal a été préparé par réduction de l'acide laurique au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge



$$C^{12}H^{24}O^2 + 6\,IH = 3\,I^2 + C^{12}H^{26} + 2\,H^2O$$

Acide laurique. Dodécane.

On peut encore l'obtenir par l'action du zinc sur l'iodure d'hexyle normal



$$2\,C^6H^{13}I + Zn = ZnI^2 + C^{12}H^{26}$$

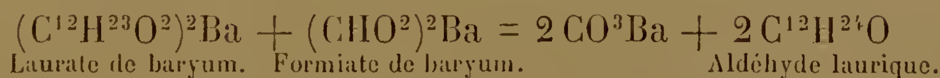
Iodure d'hexyle. Dodécane.

C'est un liquide, se prenant en masse cristalline à — 12°, bouillant à 214°,5. Sa densité à 0° est 0,7548.

ALCOOL LAURIQUE $C^{12}H^{26}O$

727. — L'alcool laurique se forme par hydrogénation de l'aldéhyde laurique au moyen de l'amalgame de sodium. C'est un corps solide, cristallisant en lamelles fusibles à +24°5, bouillant à 143°5 sous la pression de 15^{mm} de mercure. Son acétate bout à 150° sous la même pression.

L'aldéhyde laurique $C^{12}H^{24}O$ prend naissance lorsque l'on distille un mélange de laurate et de formiate de baryum



$$(C^{12}H^{23}O^2)^2Ba + (CHO^2)^2Ba = 2\,CO^3Ba + 2\,C^{12}H^{24}O$$

Laurate de baryum. Formiate de baryum. Aldéhyde laurique.

Elle cristallise en prismes fusibles à 44°,5, bouillant à 142°, sous la pression de 22^{mm}.

ACIDE LAURIQUE $C^{12}H^{24}O^2$

728. — L'acide laurique est assez répandu dans le règne végétal à l'état d'éther glycérique. On le rencontre aussi en petite quantité dans le blanc de baleine.

Le procédé de préparation le plus avantageux consiste à saponifier l'huile de baies de laurier en la soumettant à une ébullition prolongée avec de la potasse très concentrée. On décompose le savon alcalin par un excès d'acide chlorhydrique, en ayant soin d'opérer à chaud, on décante les acides qui viennent surnager, et on distille dans le vide. Les premières portions renferment l'acide laurique que l'on purifie par rectifications sous pression réduite.

L'acide laurique est solide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se dépose de ses dissolutions dans l'alcool étendu en aiguilles soyeuses, fusibles à 43°5. Il est volatil dans la vapeur d'eau, et bout à 220°,5 sous une pression de 100mm de mercure.

C'est un acide monobasique. Ses sels alcalins sont amorphes. Le *laurate de magnésium* $(C^{12}H^{23}O^2)^2$ Mg, $3H^2O$ cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool bouillant.

La *trilaurine* $(C^{12}H^{23}O^2)^3C^3H^5$ existe dans les baies de laurier et dans l'huile de coco. Elle cristallise en aiguilles fusibles à 45°, peu solubles dans l'alcool absolu froid, assez solubles à chaud.

TÉTRADÉCANE NORMAL $C^{14}H^{30}$

729. — Le tétradécane normal s'obtient en chauffant l'acide myristique avec l'iode et le phosphore rouge.

Il cristallise en lamelles fusibles à + 4°5, bouillant à 252°,5.

L'alcool *myristique* ou *tétradécylique normal* $C^{16}H^{30}$ se forme par réduction de l'aldéhyde myristique. Il fond à 38° et bout à 167°, sous une pression de 15mm.

L'*aldéhyde myristique* $C^{14}H^{28}O$ se prépare en distillant dans le vide un mélange de formiate et de myristate de baryum. Elle forme des cristaux fondant à 52°5, bouillant à 214°, sous une pression de 100mm de mercure. Elle ne s'oxyde pas à l'air.

ACIDE MYRISTIQUE $C^{14}H^{28}O$

730. — L'acide myristique est très répandu dans la nature : les matières premières les plus avantageuses pour sa préparation sont : le *beurre de muscade*, le *pain de Dika* et le *blanc de baleine*. Comme le beurre de muscade est fréquemment falsifié, il est bon de le préparer soi-même en épuisant les muscades pulvérisées par l'éther. La myristine cristallise par évaporation du liquide

éthéré. Celle-ci est saponifiée par la potasse alcoolique; les savons formés sont précipités par le sel marin, lavés à l'eau salée, puis décomposés par l'acide chlorhydrique bouillant. Enfin on fait cristalliser l'acide obtenu jusqu'à ce que le point de fusion reste constant.

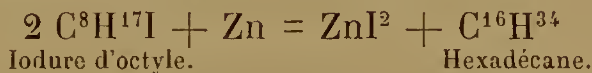
L'acide myristique cristallise en feuillets fusibles à 53°8. Il bout à 250°, sous la pression de 100 mm de mercure. Il est insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool bouillant.

Le *myristate de baryum* $(C^{14}H^{27}O^2)^2Ba$ forme des paillettes microscopiques très peu solubles dans l'eau et l'alcool. Le *sel de magnésium* $C^{14}H^{27}O^2)^2Mg$ forme de petites aiguilles peu solubles.

La *trymiristine* $(C^{14}H^{27}O^2)^3C^3H^5$ forme une partie importante du beurre de muscades. Elle fond à 55°.

HEXADÉCANE $C^{16}H^{34}$

731. — L'hexadécane normal a été obtenu par l'action du zinc sur l'iodure d'octyle normal



$$2\,C^8H^{17}I + Zn = ZnI^2 + C^{16}H^{34}$$

Iodure d'octyle. Hexadécane.

On le prépare plus facilement en réduisant l'acide palmitique par l'acide iodhydrique.

Il cristallise en feuillets brillants, fusibles à 21°, bouillant à 278°.

ALCOOL CÉTYLIQUE $C^{16}H^{34}O$

732. — L'alcool cétylique ou *éthal* est contenu à l'état d'éthers dans le blanc de baleine. Il a été isolé en 1823, par M. Chevreul.

On l'obtient en faisant bouillir le blanc de baleine avec la potasse alcoolique pour le saponifier, précipitant la solution bouillante par le chlorure de baryum en solution chaude et concentrée, traitant le précipité par l'alcool ou par l'éther froid qui laisse les sels de baryum et ne dissout que l'alcool cétylique. C'est une masse blanche, sans odeur ni saveur, fondant à 49°5, bouillant sans décomposition à 344°.

Les agents d'oxydation le convertissent en acide palmitique.

Le *chlorure de cétyle* $C^{16}H^{33}Cl$ obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'éthal est un liquide jaunâtre, distillant à 289° en se décomposant partiellement. Le *bromure* forme une masse cristalline fusible à +15°. L'*oxyde de cétyle* cristallise en lamelles fusibles à 55°.

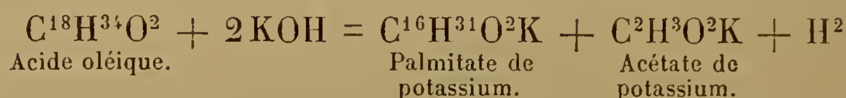
L'oxydation de l'éthal fournit une petite quantité d'*aldéhyde palmitique* $C^{16}H^{12}O$; mais on l'obtient plus facilement en distillant dans le vide un mélange de palmitate et de formiate de potassium. Elle se présente en lamelles brillantes fondant à 58°,5, bouillant à 192° sous une pression de 22mm de mercure. Elle se combine avec le bisulfite de sodium.

ACIDE PALMITIQUE $C^{16}H^{32}O^2$

733. — L'acide palmitique existe, mélangé avec les autres acides gras, dans presque toutes les graisses végétales et animales.

Il se forme par oxydation de l'éthal.

Il prend aussi naissance par fusion de l'acide oléique avec la potasse



$$C^{18}H^{34}O^2 + 2KOH = C^{16}H^{31}O^2K + C^2H^3O^2K + H^2$$

Acide oléique. — Palmitate de potassium. — Acétate de potassium.

On le prépare généralement au moyen de l'huile de palme ou de la cire du Japon, en les faisant bouillir avec de la potasse, séparant le savon formé avec le sel marin, et le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool. On le décompose ensuite par l'acide chlorhydrique bouillant et on fait cristalliser à plusieurs reprises l'acide obtenu.

La séparation de l'acide palmitique d'un mélange d'acides gras est assez difficile. Heintz a proposé le procédé suivant : Ces acides sont dissous dans l'alcool et abandonnés à la cristallisation lente. On en sépare ainsi les acides plus fusibles. Si le mélange ne renferme pas d'acide stéarique, on précipite sa solution alcoolique avec l'acétate de magnésium. Les premières portions sont du palmitate de magnésium pur. S'il existe au contraire de l'acide stéarique, celui-ci se précipite le premier. On fractionne donc la précipitation, en recueillant les parties dont l'acide isolé fond à 62°.

L'acide palmitique est solide, inodore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther qui le laissent déposer en aiguilles fusibles à 62°, bouillant à 339°.

Le *palmitate neutre de potassium* $C^{16}H^3KO^2$ se dépose de sa solution alcoolique en lamelles nacrées, insolubles dans l'éther. Il se dissout dans une petite quantité d'eau, mais un excès en précipite un sel acide $C^{16}H^{31}KO^2, C^{16}H^{32}O^2$, peu soluble dans l'eau. Le *sel de magnésium* $(C^{16}H^{31}O^2)^2$ Mg forme de petites lamelles rec-

tangulaires, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant.

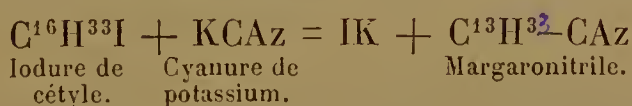
On peut obtenir les trois palmitines en chauffant l'acide palmitique avec des quantités variables de glycérine. La *monopalmitine* $C^{16}H^{31}O^2C^3H^5(OH)^2$ cristallise en tables fusibles à 63°, assez solubles dans l'alcool. La *dipalmitine* $(C^{16}H^{31}O^2)^2C^3H^5OH$ est en aiguilles fusibles à 61°. La *tripalmitine* $(C^{16}H^{31}O^2)^3C^3H^5$ forme la majeure partie de l'huile de palme dont on peut l'extraire par cristallisations. Elle fond à 62°.

Le *blanc de baleine* forme la partie solide de l'huile que l'on trouve dans les sinus craniens du cachalot. Il existe dans le commerce sous forme d'une masse translucide, inodore, se laissant facilement rayer à l'ongle. On le purifie en le comprimant entre des doubles de papier et le faisant cristalliser dans l'alcool bouillant. Il forme alors des paillettes nacrées fusibles à 49°.

Il est principalement formé de *cétine* ou palmitate de cétyle $C^{16}H^{31}O^2,C^{16}H^{33}$. Cependant, lors de sa saponification, on obtient outre l'acide palmitique une petite quantité d'autres acides gras, notamment d'acide stéarique.

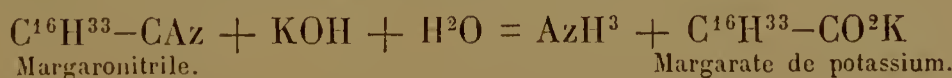
ACIDE MARGARIQUE.

734. — M. Chevreul avait désigné sous le nom d'acide margarique un acide ayant pour formule $C^{17}H^{34}O^2$, intermédiaire entre l'acide palmitique et l'acide stéarique. D'après Heintz, cet acide est un mélange d'environ 90 p. 100 d'acide palmitique et de 10 p. 100 d'acide stéarique, mélange qui peut être dédoublé par la cristallisation fractionnée de ses sels, principalement des sels de magnésium. Heintz a cependant pu préparer l'acide margarique vrai en transformant l'iodure de cétyle en *margaronitrile* au moyen du cyanure du potassium



$$\underset{\text{Iodure de cétyle.}}{C^{16}H^{33}I} + \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{KCAz} = IK + \underset{\text{Margaronitrile.}}{C^{13}H^{32}-CAz}$$

puis saponifiant le nitrile au moyen de la potasse



$$\underset{\text{Margaronitrile.}}{C^{16}H^{33}-CAz} + KOH + H^2O = AzH^3 + \underset{\text{Margarate de potassium.}}{C^{16}H^{33}-CO^2K}$$

L'acide margarique synthétique forme des cristaux blancs, fusibles à 59°, 9, se concrétant en écailles cristallines par le refroidissement. Il bout à 277°, sous une pression de 100mm. Son *sel d'argent* et celui de *baryum* sont anhydres.

OCTODÉCANE $C^{18}H^{38}$

735. — L'octodécane normal s'obtient en réduisant l'acide stéarique par l'acide iodhydrique et le phosphore. Il cristallise en prismes fusibles à 28°, bouillant à 317°.

L'*alcool octodécylique* $C^{18}H^{37}OH$ peut être préparé par réduction de l'aldéhyde stéarique au moyen de l'amalgame de sodium. Il existe en petite quantité à l'état d'éthers mélangé à l'alcool cétylique dans le blanc de baleine. On peut l'en retirer en convertissant l'éthal brut en acétates et fractionnant dans le vide. L'alcool octodécylique forme de grandes lamelles nacrées fusibles à 59°, bouillant à 210°,5 sous une pression de 15^{mm}.

L'*aldéhyde stéarique* se prépare en distillant dans le vide un mélange de stéarate et de formiate de baryum. Elle se dépose de sa solution éthérée en lamelles à reflets bleus, fondant à 63°,5, bouillant à 260°, sous la pression de 100^{mm}.

ACIDE STÉARIQUE $C^{18}H^{36}O^2$

736. — L'acide stéarique a été découvert en 1811 par M. Chevreul. Il forme à l'état de glycéride, la majeure partie du suif de mouton et de bœuf, mais on le rencontre aussi à l'état libre, notamment dans la Coque du levant.

Pour le préparer, on convertit les graisses (ou mieux la bougie) en savon de potasse; on verse ce savon dans une grande quantité d'eau qui le décompose. On fait cristalliser dans l'alcool le bistéarate de potassium qui se précipite ; enfin on décompose le stéarate par l'acide chlorhydrique, et on fait cristalliser l'acide obtenu jusqu'à ce que son point de fusion soit constant.

On peut également appliquer à l'acide stéarique le procédé de la précipitation fractionnée qui nous a permis d'obtenir l'acide palmitique pur.

L'acide stéarique est incolore, inodore. Il fond à 75° et se solidifie à 70°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant d'où il se dépose en lamelles nacrées, et dans l'éther où il cristallise en aiguilles brillantes.

L'acide sulfurique concentré dissout l'acide stéarique sans se colorer. L'addition d'eau le reprécipite inaltéré. Lorsque l'on chauffe la solution sulfurique, il se dégage de l'acide sulfureux, et il se forme un acide fusible à 44°, qui paraît être l'acide élaïdique.

L'acide azotique attaque vivement à l'ébullition l'acide stéarique. Il distille des acides valérique, caproïque, caprique, homologues de l'acide acétique et il reste dans la cornue de l'acide succinique et ses homologues adipique, pimélique, subérique, etc.

L'acide stéarique est un acide monobasique. C'est un acide faible, aussi peut-on fréquemment employer les stéarates alcalins à la place d'alcalis dans les saponifications délicates. Et, de fait, le stéarate de potassium est déjà décomposé par l'eau avec mise en liberté d'alcali et formation d'un stéarate acide.

Le *stéarate neutre de potassium* $C^{18}H^{35}KO^2$ forme des grains cristallins peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool. Le *stéarate acide* $C^{18}H^{35}KO^2,C^{18}H^{36}O^2$ forme des aiguilles argentées, presque insolubles dans l'eau.

Le *stéarate de magnésium* est anhydre; il se précipite en lamelles cristallines insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant.

Le *stéarate de cétyle* $C^{18}H^{35}O^2,C^{16}H^{33}$ obtenu en chauffant à 200° l'acide stéarique et l'alcool cétylique ressemble au palmitate de cétyle. Il cristallise en larges lames brillantes, fusibles à 55-60°, peu solubles dans l'alcool froid.

Les *stéarines* s'obtiennent de même en chauffant l'acide stéarique avec la glycérine. La *monostéarine* $(C^{18}H^{35}O^2)C^3H^5(OH)^2$ cristallise en petites aiguilles fusibles à 61°, bouillant sans décomposition dans le vide. La *distéarine* $(C^{18}H^{35}O^2)^2C^3H^5OH$ forme des aiguilles rayonnées, fusibles à 76°,5, solubles dans 150 parties d'alcool bouillant, presque insolubles dans l'alcool froid. La *tristéarine* $(C^{18}H^{35}O^2)^3C^3H^5$ existe dans presque toutes les graisses. Elle fond à 70°. Elle est peu soluble dans l'alcool froid, très soluble à chaud.

ACIDE OLÉIQUE $C^{18}H^{34}O^2$

737. — A l'acide stéarique se rattache un acide non saturé, qui forme à l'état de glycéride la majeure partie des huiles, mais qui accompagne aussi les acides gras solides dans la plupart des graisses.

On retire généralement cet acide de l'acide oléique commercial (voir § **750**) obtenu en comprimant les acides gras solides. L'acide commercial est refroidi à 0°, puis filtré immédiatement pour le séparer de la majeure partie de l'acide stéarique qu'il tenait en

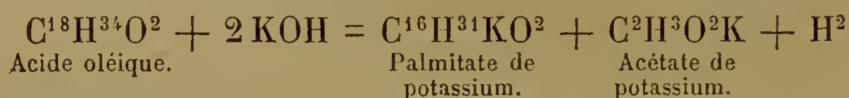
dissolution et qui se dépose à cette température. On le refroidit alors à — 10°. L'acide oléique cristallise. On filtre de nouveau, pour séparer un peu d'acide oxyoléique qui reste liquide.

L'acide oléique est converti en savon de plomb en le faisant bouillir avec de l'eau et du massicot, puis le savon plombique est épuisé par l'éther qui ne dissout que l'oléate et un peu d'oxyoléate.

Pour éliminer ce dernier, on convertit l'acide gras en sel de baryum en dissolvant l'acide dans l'ammoniaque et précipitant par le chlorure de baryum, puis on fait cristalliser l'oléate de baryum dans l'alcool, et enfin on le décompose par l'acide tartrique. Ces dernières opérations doivent être exécutées à l'abri de l'air, l'acide oléique étant très facilement oxydable.

Il cristallise en aiguilles fondant à + 14° en un liquide incolore, se concrétant à + 4°, distillant dans le vide sans altération. Sa solution alcoolique est neutre au papier. Il est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. L'acide sulfurique concentré le dissout (*acide sulfoléique*), mais l'eau le précipite sans altération.

Soumis à la distillation sèche, l'acide oléique donne de l'acide sébacique et des hydrogènes carbonés. Chauffé vers 260° avec de la potasse, il se décompose en acétate et palmitate de potassium, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène



$$\underset{\text{Acide oléique.}}{C^{18}H^{34}O^2} + 2\,KOH = \underset{\text{Palmitate de potassium.}}{C^{16}H^{31}KO^2} + \underset{\text{Acétate de potassium.}}{C^2H^3O^2K} + H^2$$

On a cherché, mais sans succès, à appliquer cette réaction à la production industrielle de l'acide palmitique.

L'acide nitreux convertit l'acide oléique en un isomère, l'*acide élaïdique*, fusible à 44°.

L'acide oléique est un acide non saturé ; il ne s'unit cependant que difficilement au chlore et au brome, ceux-ci donnant naissance à des produits de substitution complexes. On connaît cependant le *dibromure* de l'*acide bromoléique* $C^{18}H^{33}BrO^2Br^2$, huile limpide, non distillable, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Les *oléates alcalins* sont déliquescents, facilement solubles dans l'alcool.

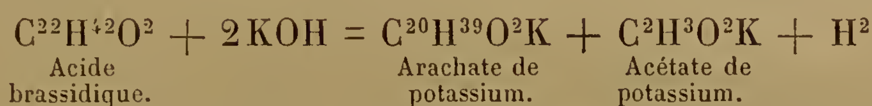
L'*oléate de plomb* est une poudre blanche, fusible à 80° en un liquide jaune, facilement soluble dans l'éther, ce qui permet de séparer l'acide oléique des autres acides gras dont les sels de plomb

sont insolubles dans l'éther. Les oléates sont encore plus oxydables que l'acide oléique.

La *trioléine* $(C^{18}H^{38}O^2)^3C^3H^5$ existe dans la plupart des huiles. Elle est liquide et ne peut être distillée sans altération. L'acide nitreux la convertit en un isomère, la *triélaïdine* qui est solide et fond à 32°.

ACIDE ARACHIQUE $C^{20}H^{40}O^2$

738. — On trouve dans l'huile d'arachides un acide particulier, l'acide arachique, qui existe aussi en petite quantité dans le beurre. Ce même acide s'obtient également en fondant l'acide brassidique avec la potasse



$$C^{22}H^{42}O^2 + 2KOH = C^{20}H^{39}O^2K + C^2H^3O^2K + H^2$$

Acide brassidique. — Arachate de potassium. — Acétate de potassium.

On isole l'acide arachique en saponifiant l'huile d'arachides et le séparant des autres acides gras par précipitation fractionnée.

Il cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 75°.

Le *sel de potassium* $C^{20}H^{39}O^2K$ cristallise mal. Le *sel de baryum* $(C^{20}H^{39}O^2)^2Ba$ est peu soluble dans l'alcool, même bouillant.

Les éthers glycériques de l'acide arachique sont très peu solubles dans l'éther froid.

ACIDE BÉNIQUE $C^{22}H^{44}O^2$

739. — L'huile de ben, retirée du *Moringa oleifera* contient un acide particulier que l'on appelle l'acide bénique. Cet acide se prépare comme ses homologues inférieurs. Il cristallise en aiguilles fusibles à 73°. Son sel de sodium est gommeux.

L'huile de moutarde renferme un acide homologue de l'acide oléique qui y est contenu à l'état de glycéride. C'est l'acide *érucique* $C^{22}H^{42}O^2$. Pour le préparer, on saponifie l'huile de moutarde par la litharge et on épuise l'emplâtre par l'éther qui dissout l'érucate de plomb, d'où l'on retire l'acide pur en le décomposant par l'acide chlorhydrique. Il forme de longues aiguilles insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 33-34°. Il s'unit avec le brome en donnant un bibromure $C^{22}H^{42}Br^2O^2$ qui cristallise en mamelons fusibles à 42°.

L'acide nitreux le convertit en un isomère, l'*acide brassidique* qui cristallise en lames brillantes fusibles à 56° et donnant un bibromure fusible à 54°.

ALCOOL CÉRYLIQUE $C^{27}H^{56}O$

740. — La cire de Chine renferme un alcool particulier, l'alcool cérylique, qui y est contenu à l'état de cérotate. Pour l'en retirer on fond dans un vase en fonte de la potasse avec son poids de cire de Chine. Le produit, traité par l'eau donne une liqueur laiteuse que l'on précipite par le chlorure de baryum. Il se précipite du cérotate de baryum qui entraîne l'alcool cérylique. On dessèche le précipité et on l'épuise par l'alcool ou l'éther qui laissent le cérotate de baryum. Purifié par cristallisations, l'alcool cérylique forme des cristaux fusibles à 79°. Fondu à haute température en présence de chaux sodée, il se convertit en acide cérotique



$$\underset{\text{Alcool cérylique.}}{C^{27}H^{56}O} + NaOH = \underset{\text{Cérotate de sodium.}}{C^{27}H^{53}O^2Na} + 2H^2$$

L'*acide cérotique* peut être retiré du cérotate de baryum obtenu dans la préparation de l'alcool cérylique; mais on l'obtient plus aisément en épuisant la cire d'abeilles par l'alcool bouillant, et précipitant la solution par une solution d'acétate de plomb dans l'alcool bouillant. Le précipité, lavé à l'alcool et à l'éther, est décomposé par l'acide acétique concentré, repris par l'eau pour dissoudre l'acétate de plomb. Finalement on le fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

L'acide cérotique se dépose de sa solution alcoolique en grains cristallins, fusibles à 78°.

Le *cérotate de céryle* forme la majeure partie de la cire de Chine dont on peut l'extraire à l'état de pureté par cristallisations dans l'alcool ou dans la benzine. Il fond à 82°.

ALCOOL MYRICIQUE $C^{30}H^{62}O$

741. — Lorsque l'on traite la cire d'abeilles par l'alcool bouillant, il reste une partie, peu soluble dans l'alcool bouillant, qui est la *myricine*. C'est l'éther palmitique d'un alcool que l'on peut isoler en fondant la myricine avec la potasse et opérant comme pour l'alcool cérylique.

L'alcool myricique forme des cristaux soyeux, fusibles à 82°.

La distillation sèche le décompose en eau et un hydrocarbure, le mélène $C^{30}H^{60}$, fusible à 62°.

Fondu avec la potasse il s'oxide et donne de *l'acide mélissique* $C^{30}H^{60}O^2$.

L'acide mélissique ressemble à l'acide cérotique, mais fond à 88-89°.

SÉPARATION DES ACIDES GRAS

742. — L'analyse qualitative des mélanges d'acides gras est souvent très difficile et très compliquée. On arrive cependant à les séparer en employant la méthode suivante. Les acides sont mis en liberté au moyen de l'acide sulfurique, puis distillés dans un courant de vapeur d'eau. La partie qui distille est liquide, tandis que les acides solides restent dans la cornue et se prennent en masse par le refroidissement. La partie liquide est divisée en 2 parties égales ; on en neutralise une par la potasse, on ajoute la seconde, puis on distille. L'acide le plus volatil passe ; on acidule le résidu par l'acide sulfurique et on distille de nouveau en recueillant à part l'acide gras de cette deuxième distillation. On répète le même traitement sur chacune des portions jusqu'à ce que les acides distillés aient un point d'ébullition constant.

Quant aux acides solides, on les dissout dans l'alcool froid, et on précipite leur solution par l'acétate de magnésium ou de baryum, de façon à ne précipiter environ que $\frac{1}{20}$ de l'acide ; on continue ainsi les précipitations fractionnées aussi longtemps que ces sels précipitent ; puis on ajoute de l'acétate de plomb qui sépare l'acide oléique et ses homologues. Les sels ainsi obtenus sont décomposés par l'acide chlorhydrique, on prend les points de fusion de chaque acide mis en liberté, et on réunit les portions voisines qui fondent sensiblement à la même température ; enfin on fait cristalliser les acides libres dans l'alcool. Pour arriver à les avoir parfaitement purs, il est souvent nécessaire de répéter plusieurs fois la saturation ou la précipitation fractionnées.

CORPS GRAS

743. — Les corps gras neutres sont des éthers de la glycérine formés principalement par les acides palmitique, stéarique, et oléique. Ceux où les deux premiers acides prédominent sont solides à la température ordinaire et ont reçu le nom de *graisses ;* ceux où l'acide oléique est le plus abondant sont habituellement liquides et constituent les huiles. Les graisses sont plus fréquemment retirées du règne animal, les huiles du règne végétal ; mais il importe de remarquer que chez les animaux la température

élevée du corps maintient les graisses en fusion de sorte que, pendant la vie, les corps gras sont toujours liquides.

Les corps gras ne sont pas volatils sans décomposition à la pression ordinaire. Une partie est saponifiée, et la glycérine se déshydrate en donnant de l'acroléine. Sous pression réduite, on peut au contraire distiller la plupart des corps gras sans décomposition.

Les graisses sont contenues dans des cellules spéciales et on les extrait par simple fusion. Les parois de ces cellules sont rompues, la graisse se réunit, et on la soutire ; le résidu, qui contient à la fois les parois des cellules et un excès de graisse, est soumis à la presse pour faire écouler celle-ci.

Cette fusion des suifs à feu nu offre de grands inconvénients : dangers d'incendie, odeur infecte. Aussi l'a-t-on remplacée presque partout par la fusion en présence de soude caustique qui dissout les parois des cellules adipeuses.

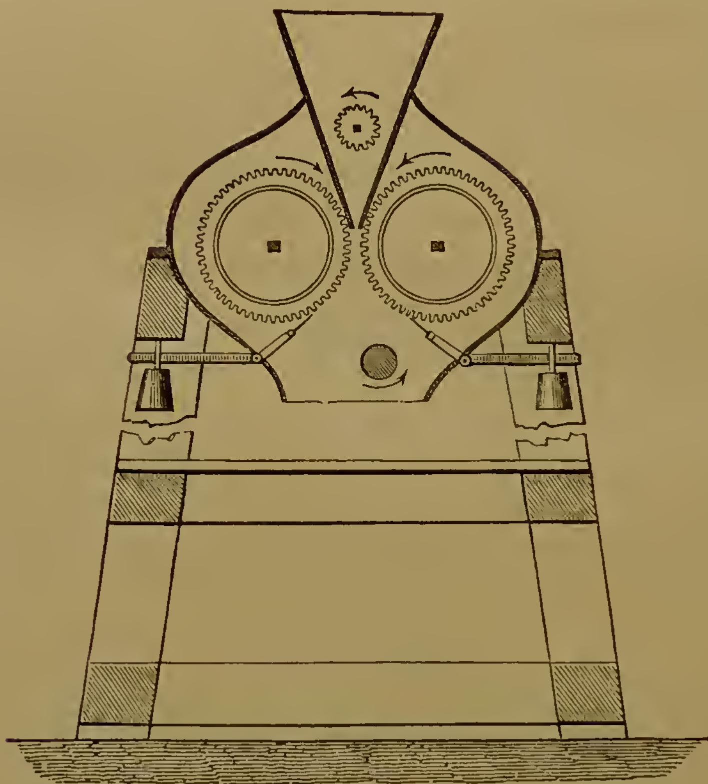


Fig. 69. — Concasseur de graines.

Dans une chaudière cylindrique garnie d'un double fond percé de trous, on place 150 kilogrammes de suif. On ajoute 1 hectolitre d'eau et 400 grammes de soude caustique, puis on porte le tout à l'ébullition au moyen d'un courant de va-

peur. La graisse se sépare, vient surnager, et peut facilement être décantée.

L'extraction des huiles des fruits ou des graines se fait principalement par expression. Celles qui sont très fluides et demandent à être très pures s'obtiennent à froid, les autres par expression à chaud. Les graines sont d'abord concassées, puis écrasées par des meules puissantes. La farine ainsi obtenue est mise en sac et pressée dans des presses hydrauliques dont les plaques peuvent être chauffées à la vapeur. L'huile ainsi obtenue est connue sous le nom d'*huile vierge* ou d'*huile de froissage*. Les tourteaux sont de nouveau broyés sous les meules, chauffés et soumis à une nouvelle pression. Il s'écoule une huile moins pure connue sous le nom d'*huile de refait*.

Enfin on prépare quelquefois les huiles, surtout les huiles ani-

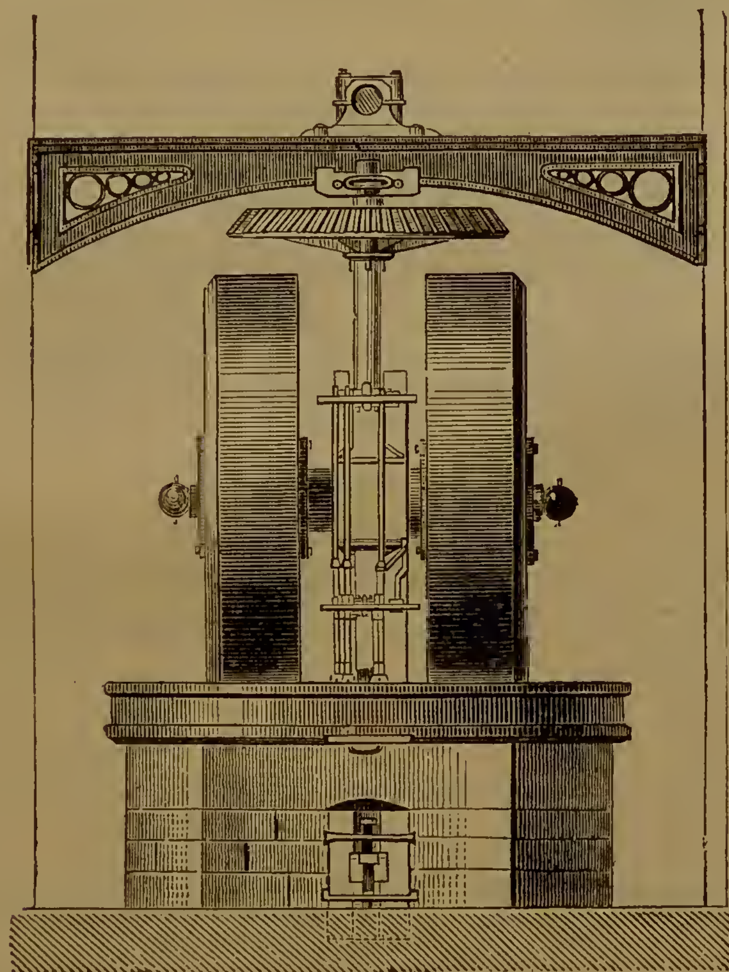


Fig. 70. — Moulin à graines.

males, en faisant bouillir avec l'eau les organes qui les renferment (pieds de bœuf, harengs) ou même en les abandonnant à la putréfaction ; l'huile, moins altérable que les matières albuminoïdes, vient surnager.

ÉPURATION DES CORPS GRAS

744. — Les corps gras solides sont généralement utilisés tels qu'ils sortent du fondoir. Lorsqu'ils sont destinés à fabriquer des chandelles, on peut les blanchir et les durcir en les fondant à la vapeur et y ajoutant 4 à 5 millièmes d'alun, puis les laissant reposer quelques heures et soutirant. On arrive fréquemment à ôter leur odeur à certaines graisses infectes en les fondant et les battant avec une solution de permanganate de potassium au millième, puis les laissant reposer.

Les huiles destinées à l'éclairage subissent au contraire toujours une épuration avant d'être livrées au commerce. On bat les huiles

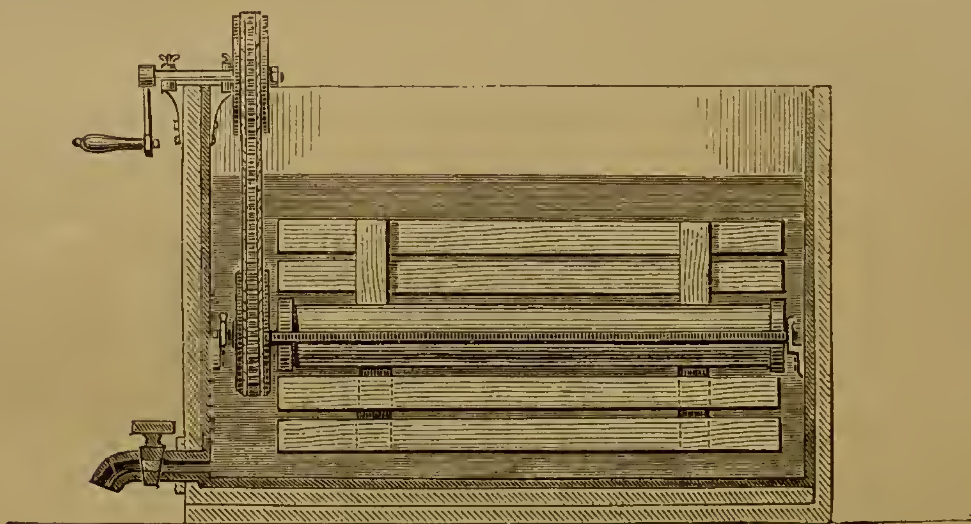


Fig. 71. — Épurateur à huiles.

avec 2 centièmes d'acide sulfurique concentré dans un grand bac doublé de plomb, au fond duquel est un arbre horizontal armé de palettes en bois que l'on fait tourner avec une vitesse de 15 à 20 tours par minute. On verse lentement l'acide dans le bac, on bat pendant 20 à 25 minutes et on laisse reposer. L'huile devient successivement verte, puis noire. Au bout de 24 heures, on fait passer un courant de vapeur dans le mélange, que l'on abandonne ensuite pendant 3 jours, à la température de 25°. L'huile se rassemble à la surface. On la filtre alors à travers un lit de tourteau. Le déchet des huiles à l'épuration est environ de 2 p. 100.

Enfin les huiles d'un prix un peu élevé peuvent être blanchies en leur faisant traverser lentement de grands cylindres remplis de noir animal.

745. — Les corps gras attirent l'oxygène de l'air, les huiles

principalement, et dégagent de l'acide carbonique. Ce phénomène va en s'accélérant. Lent au début, il devient d'autant plus rapide que la surface exposée à l'air est plus grande. Certaines huiles rancissent, c'est-à-dire prennent une saveur acre et une odeur particulière. En même temps, elles deviennent acides ; ce sont les *huiles grasses*, d'autres s'épaississent et se convertissent en une sorte de résine transparente et élastique. Ce sont les *huiles siccatives*. Ces dernières sont très recherchées pour la peinture et la confection de certains vernis. On augmente de beaucoup cette propriété siccative en les faisant bouillir avec de la litharge, ou en les additionnant de borate ou de benzoate de manganèse.

HUILES NON SICCATIVES.

746. — Nous allons passer rapidement en revue les huiles les plus fréquemment utilisées :

Huile d'olives. — L'olivier est cultivé sur tout le littoral de la Méditerranée. Une première expression à froid fournit l'*huile vierge* fréquemment colorée en vert par un peu de chlorophylle entraînée. Le tourteau, délayé dans l'eau bouillante et soumis à une nouvelle pression, fournit l'*huile ordinaire* d'une belle couleur jaune, mais rancissant plus facilement que l'huile vierge.

Les tourteaux provenant de cette seconde opération servent à obtenir l'*huile de recense*, ou *huile lampante* lorsque l'on les fait bouillir longtemps avec de l'eau et que l'on les exprime de nouveau, et l'*huile tournante* lorsque l'on les laisse fermenter avant de les presser. Cette dernière variété est colorée en vert, et est fortement acide. Elle s'émulsionne facilement et est employée dans la teinture en rouge des Indes.

Enfin, on appelle *huile d'enfer* une qualité inférieure, employée principalement pour la fabrication des savons que l'on obtient en abandonnant dans des citernes les eaux qui ont servi à l'expression des olives.

L'huile d'olives vierge est d'un jaune verdâtre ; sa saveur est douce et agréable ; son odeur est très faible, sa densité est 0,917 à 15°. Elle se congèle à + 6°.

Huile d'amandes douces. — On l'obtient par expression des amandes douces ou amères. Ces dernières sont plus fréquemment employées à cause de leur prix moins élevé et du profit que l'on

tire du tourteau dont on retire l'essence d'amandes amères. Elle est d'un jaune très clair, très fluide, sans odeur ni saveur.

Elle se congèle à—10°. Sa densité à 15° est de 0,918. Elle rancit difficilement. Aussi l'emploie-t-on de préférence à toute autre pour les usages médicaux.

Huiles d'arachides. — Cette huile est extraite par expression à chaud des graines de l'*Arachis hypogea.* Elle se solidifie à—3°. Sa densité à 15° est 0,917.

Huile de colza et de navette. — Ces huiles sont extraites des graines du *Brassica oleifera* et du *Brassica napus* qui en renferment quelquefois jusqu'à 40 p. 100. Ces huiles sont presque toujours soumise à l'épuration. Leur densité est de 0,917. Elles se figent entre —3°,5 et 6°. Elles sont comestibles, mais elles sont surtout employées pour l'éclairage.

Huile de coco. — Cette huile s'obtient en faisant bouillir avec de l'eau les amandes écrasées des noix de coco. Elle a la consistance du beurre, et rancit promptement. Elle fond à +20°. L'*huile de palme* extraite de même des *Cocos butyracea* a une consistance encore plus dure. Récemment extraite, elle fond à +27°, son point de fusion s'élève à + 30° au bout de quelque temps. Ces deux huiles sont employées pour la préparation des savons durs et des bougies.

Huiles d'abatis. — Ces huiles désignées sous les noms d'huiles de pieds de cheval, de bœuf, de mouton s'obtiennent en faisant bouillir avec de l'eau les os de la jambe de ces animaux. La première est jaune rougeâtre, les autres sont presque incolores. Leur saveur est agréable, lorsqu'elles sont fraîchement préparées. Elles s'altèrent peu à l'action de la chaleur. Lorsque l'on les refroidit, elles laissent d'abord déposer de la stéarine, puis se prennent en masse vers 0°. Leur densité à 15° est 0,916.

Huile de baleine. — La fusion du lard de la baleine fournit une huile très abondante (une seule baleine peut en fournir 30.000 kilogrammes), d'une couleur jaune foncé et d'une odeur désagréable qu'elle ne perd pas entièrement à l'épuration. Sa densité à 15° est 0,942. Elle se fige à + 1°.

Huile de poissons. — La seule huile de poissons qui soit maintenant utilisée est l'huile de harengs que l'on obtient en les faisant bouillir 5 ou 6 heures avec de l'eau, et décantant l'huile qui surnage. Il faut y joindre les huiles de foie de morue et de raie

obtenues par l'ébullition avec l'eau de ces foies plus ou moins putréfiés, suivant que l'on veut obtenir les huiles brune, blonde ou blanche. Elles sont riches en iode.

HUILES SICCATIVES.

747. — Les huiles siccatives les plus importantes sont les huiles de lin, d'œillette, de noix, de ricin et de chenevis. Récemment préparées, elles sont comestibles. Certaines, telles que l'huile de noix et l'huile de noisette, ont même une saveur agréable, mais elles s'altèrent très rapidement.

Huile de lin. — Elle s'extrait par expression des graines de lin (*Linum usitatissimum*). Obtenue à froid, elle est jaune clair. Elle est au contraire foncée si elle a été préparée à chaud. Sa densité est 0,935 à 15°. Elle se concrète à—25°. Elle se dissout dans 40 parties d'alcool froid.

On désigne sous le nom d'*huile de lin cuite*, l'huile de lin chauffée avec 6 à 7 p. 100 de litharge. Elle est beaucoup plus siccative.

Huile d'œillette. — On la retire des graines de pavot blanc (*Papaver somniferum*). Sa densité est 0,925 à 15°. Elle se solidifie à—18°, et est soluble dans 25 parties d'alcool froid. Elle est incolore et dénuée de goût lorsqu'elle est récente ; on l'emploie fréquemment comme aliment.

Huile de ricin. — Cette huile, qui s'écoule lorsque l'on soumet à une pression longtemps soutenue les graines de ricin (*Ricinus communis*) est incolore et visqueuse, inodore, ayant une saveur très faible. Elle contient un acide particulier, l'acide ricinoléique, dont les dédoublements intéressants permettent de préparer un grand nombre de corps. Elle se distingue de toutes les autres huiles par sa grande solubilité dans l'alcool. Elle est employée en médecine comme purgatif.

EXTRACTION INDUSTRIELLE DES ACIDES GRAS

748. — Nous avons dit plus haut que l'un des principaux usages des corps gras était de servir à l'éclairage. Ainsi, les graisses sont utilisées pour la confection des chandelles. Or les graisses présentent pour cet usage de nombreux inconvénients. Elles donnent une flamme fuligineuse ; en outre leur trop grande fusibilité les

fait *couler*. MM. Chevreul et Gay-Lussac songèrent à remplacer, pour cet usage, les graisses par leurs acides gras, et prirent, en 1825, le premier brevet relatif à cette transformation. Les avantages de cette substitution sont nombreux. D'abord le point de fusion des acides gras est plus élevé d'environ 10° que celui de leurs glycérides ; en outre, on ne peut guère séparer l'oléine des graisses qui en contiennent, tandis que l'acide oléique peut être extrait par simple pression des acides gras bruts qui en renferment près de 55 p. 100, ce qui élève le point de fusion de ces acides. Enfin, la glycérine que l'on obtient comme sous-produit de cette fabrication, a une valeur importante.

749. — L'industrie de l'acide stéarique a été créée en 1831, par de Milly et Motard.

Les graisses étaient saponifiées par un excès de chaux, et le savon calcaire décomposé par l'acide sulfurique étendu abandonnait les acides gras qui venaient surnager. Ce procédé, long et dispendieux, a été remplacé par les trois suivants qui sont aujourd'hui presque exclusivement employés.

SAPONIFICATION SULFURIQUE.

750. — Les corps gras se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré, et la dissolution se décompose presque instantanément

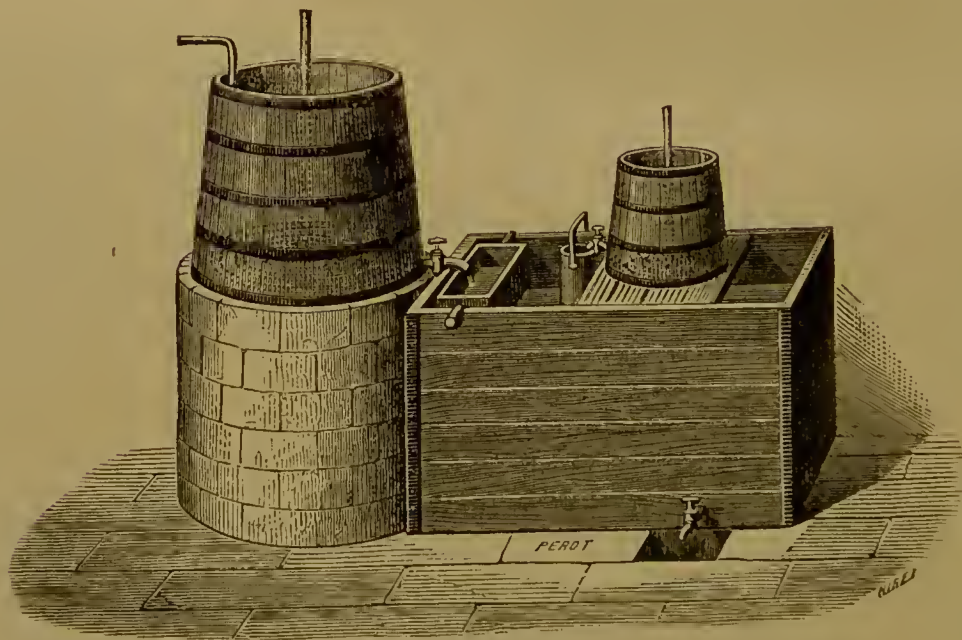


Fig. 72.

par l'eau chaude en donnant de la glycérine et l'acide gras mis en liberté, tandis que la plupart des impuretés sont charbonnées par

l'acide sulfurique. Ce procédé permet donc d'employer des graisses de qualité inférieure qui trouveraient difficilement d'autres applications.

Les acides gras sont contenus dans un vaste récipient en briques surmonté d'une hausse A en bois doublée intérieurement de plomb. A côté est placée une cuve B, dite *cuve à décomposer*, au tiers remplie d'eau qu'un courant de vapeur maintient à 100°. L'acide sulfurique est contenu dans un réservoir C où il est également porté à 80° par un courant de vapeur. Entre ces deux réservoirs peut se mouvoir une caisse allongée D, doublée intérieurement de plomb.

On fait d'abord couler dans cette caisse 50 kilogrammes de graisse liquide; on la porte sous le réservoir C et on y verse 15 kilogrammes d'acide sulfurique ; on agite le mélange avec un rateau pendant quelques minutes ; lorsqu'il tourne au noir et est homogène, on fait basculer cette caisse dans la cuve pleine d'eau et on recommence une seconde opération.

L'eau bouillante décompose immédiatement la solution sulfurique ; les acides gras se séparent et sont décantés. Les eaux sulfuriques sont envoyées dans de grandes citernes où elles laissent déposer une nouvelle quantités d'acides gras, puis elles sont utilisées pour la préparation de la glycérine.

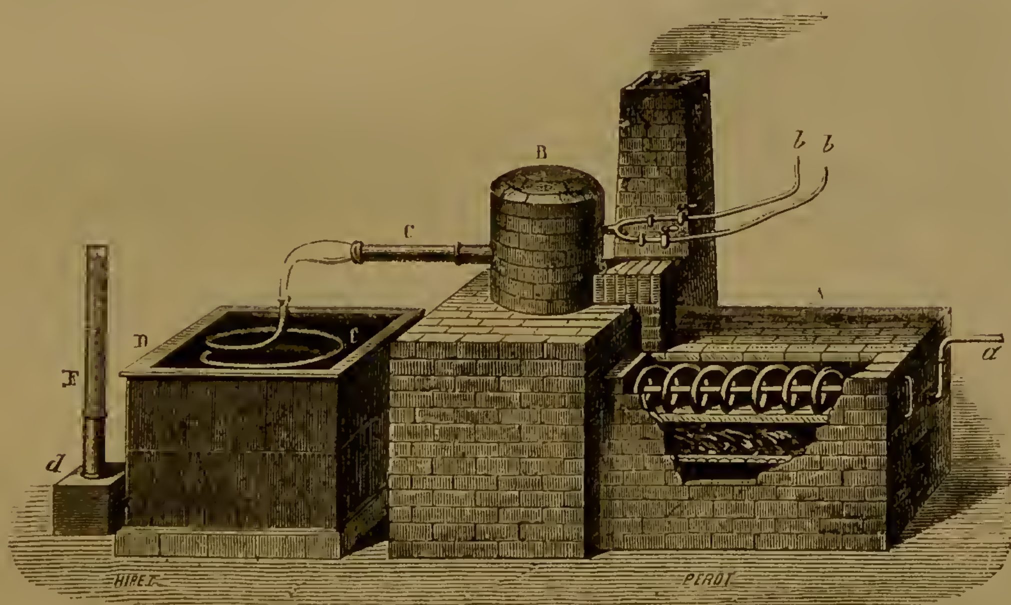


Fig. 73.

Les acides ainsi obtenus sont fortement colorés en noir. On les lave à plusieurs reprises à l'eau bouillante, puis on les distille dans un courant de vapeur d'eau surchauffée. La figure 73 montre

la disposition de l'appareil. Les acides gras arrivent dans la cornue B par les tubes *b*; ils sont entraînés par la vapeur qui s'est surchauffée dans le serpentin *a*, et condensés dans le serpentin C.

SAPONIFICATION CALCAIRE SOUS PRESSION.

751. — La saponification calcaire que nous avons décrite plus haut nécessite 15 et même 17 p. 100 de chaux pour être complète. Il faut une proportion correspondant d'acide sulfurique pour décomposer le savon, et de plus le sulfate de chaux précipité entraîne toujours une certaine quantité d'acides qui sont perdus. Il est donc fort important de pouvoir diminuer la proportion de chaux, et on peut la réduire à 2 ou 3 p. 100 en opérant sous pression (de Milly).

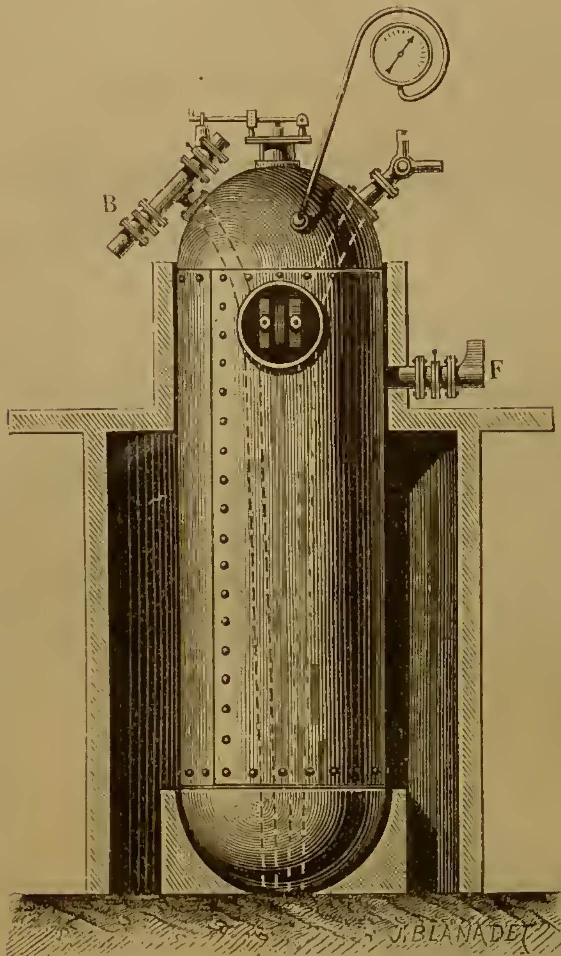


Fig. 74.

On effectue la saponification dans un autoclave en cuivre ayant la forme d'un cylindre terminé par deux calottes; sa longueur est de 5 mètres et son diamètre de 1 mètre. On y remarque, en B, un tube pour l'introduction de la vapeur; en C, un tuyau de vidange descendant jusqu'au fond de l'autoclave; en F, un tuyau destiné à l'introduction des graisses et du lait de chaux. On y introduit 2000 kilogrammes de graisses et 1000 litres d'eau dans laquelle on a fait éteindre 60 kilogrammes de chaux. On y fait arriver de la vapeur de façon à élever la pression à 8 atm., ce qui correspond environ à 172°. Au bout de 4 heures, on laisse refroidir l'appareil jusqu'à 130° et l'on décante les eaux chargées de glycérine et contenant le savon calcaire. A la fin, les acides gras commencent à couler. On tourne la clef C de façon à les recevoir à part. Les savons calcaires sont décomposés par l'acide sulfurique.

Ce procédé fournit des rendements en acides gras un peu plus faibles que la saponification sulfurique (47 p. 100 au lieu de 62 p. 100); mais les acides obtenus sont plus blancs et ont un point de fusion plus élevé (55° au lieu de 44°). Aussi voit-on souvent dans une même usine les deux procédés marcher simultanément pour permettre d'effectuer des mélanges d'acides gras et de réaliser des qualités intermédiaires.

DISTILLATION DES CORPS GRAS AVEC LA VAPEUR D'EAU.

752. — L'eau seule peut opérer à 200° le dédoublement des corps gras en acides et glycérine. Ce dédoublement est toujours imparfait, et est facilité par la présence d'une petite quantité d'acide

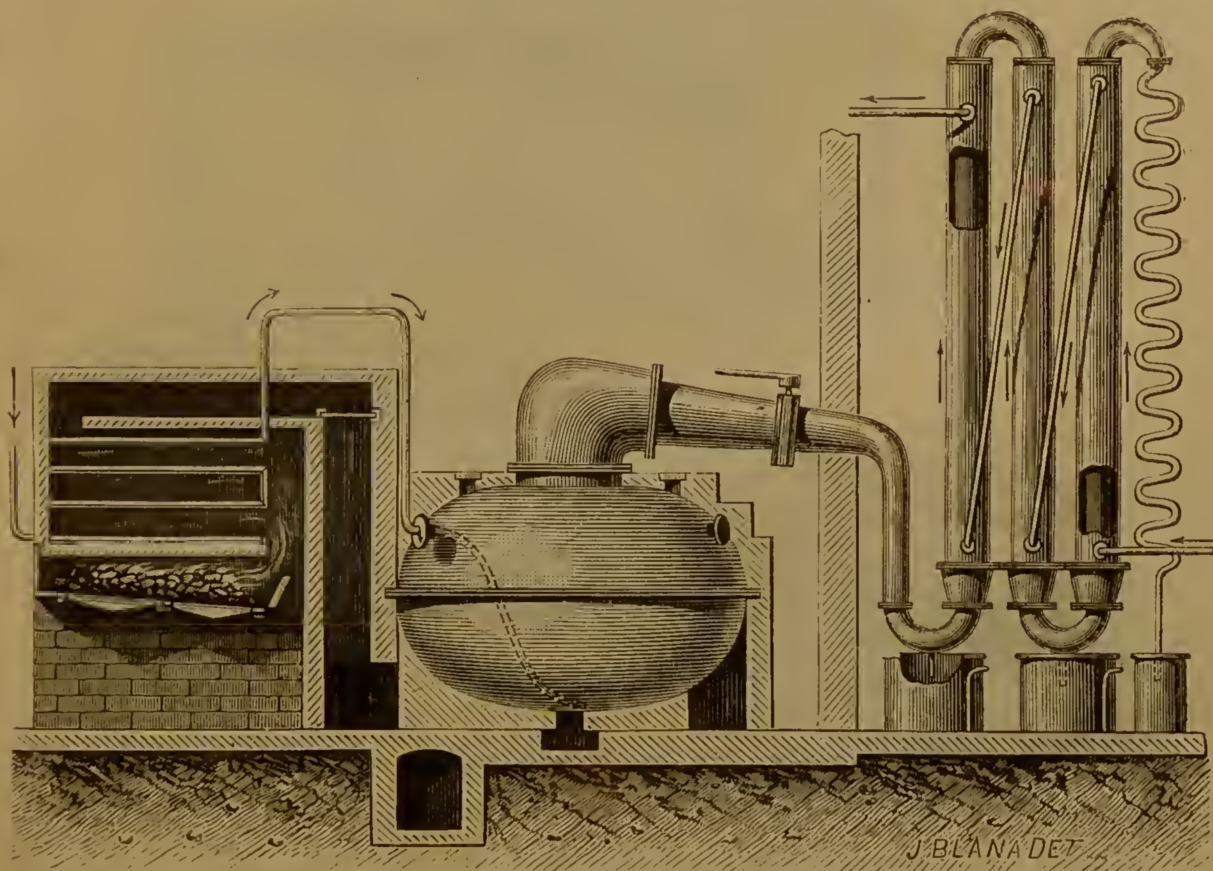


Fig. 75.

sulfurique. Dans le procédé Wynes et Wilson, on chauffe pendant 4 heures un mélange de graisses avec 5 p. 100 d'acide sulfurique, en élevant progressivement la température de 120 à 180° ; on lave à grande eau le produit obtenu, puis on le distille dans un courant de vapeur d'eau à une température de 250° environ. Les acides et l'eau viennent se condenser dans des jeux d'orgue semblables à ceux que nous avons décrits à propos du gaz d'éclairage.

La saponification est rarement complète par cette méthode; aussi ne distille-t-on que les 4/5 des matières introduites dans l'alambic. Le dernier cinquième est de nouveau traité par l'acide sulfurique, puis distillé.

PURIFICATION DES ACIDES GRAS.

753. — Les acides gras obtenus par l'un de ces procédés sont un mélange d'acides stéarique et palmitique solides, et d'acide oléique liquide. Pour séparer ce dernier, on moule les acides en pains que l'on enferme dans des sacs en toile épaisse et que l'on

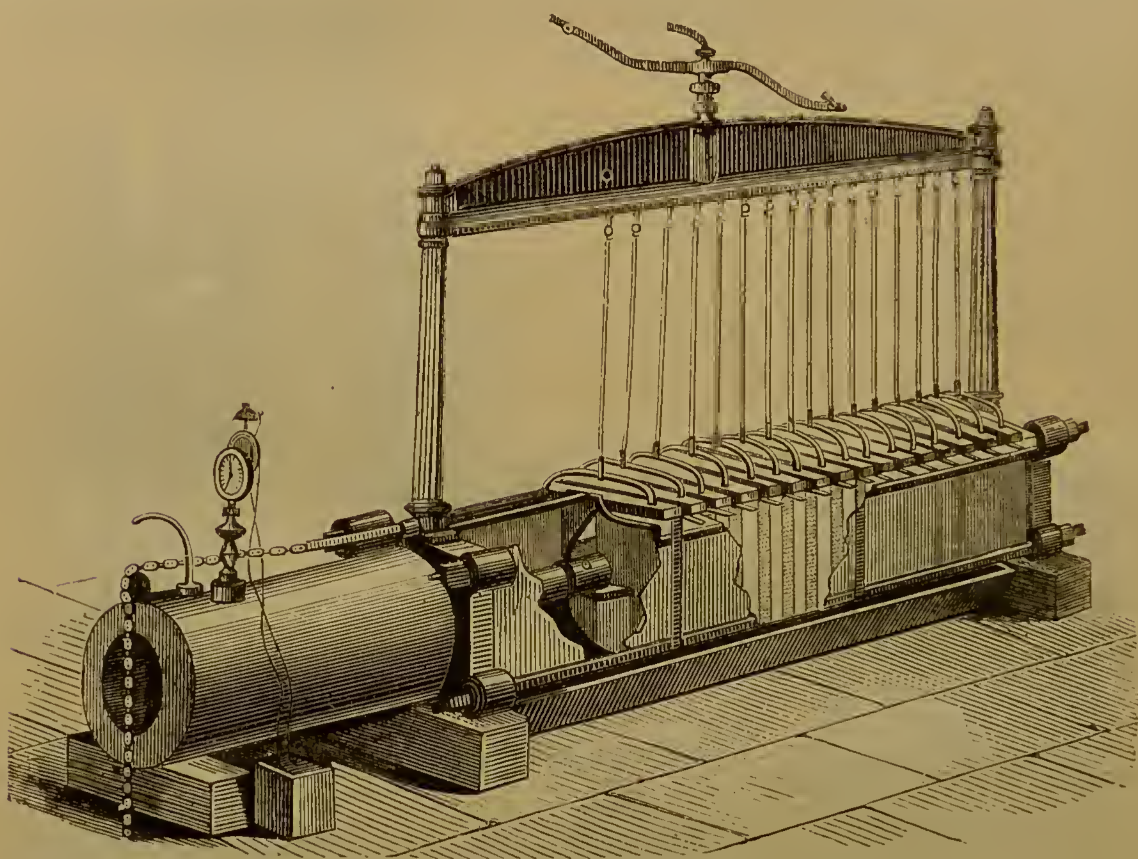


Fig. 76.

soumet à l'action d'une forte presse hydraulique, en ayant soin d'augmenter graduellement la pression. Il s'écoule un acide liquide qui dépose par refroidissement une nouvelle quantité d'acide solide.

Pour chasser les dernières traces d'acide oléique, on soumet les pains au sortir de la presse à froid à une nouvelle pression entre des plaques de fonte chauffées à 35-40° par un courant de vapeur d'eau. Il s'écoule une nouvelle quantité d'acide liquide ou très

fusible que l'on réunit à celui qui s'est déposé dans le liquide de l'expression à froid. Enfin, on fond les acides ainsi purifiés, on les

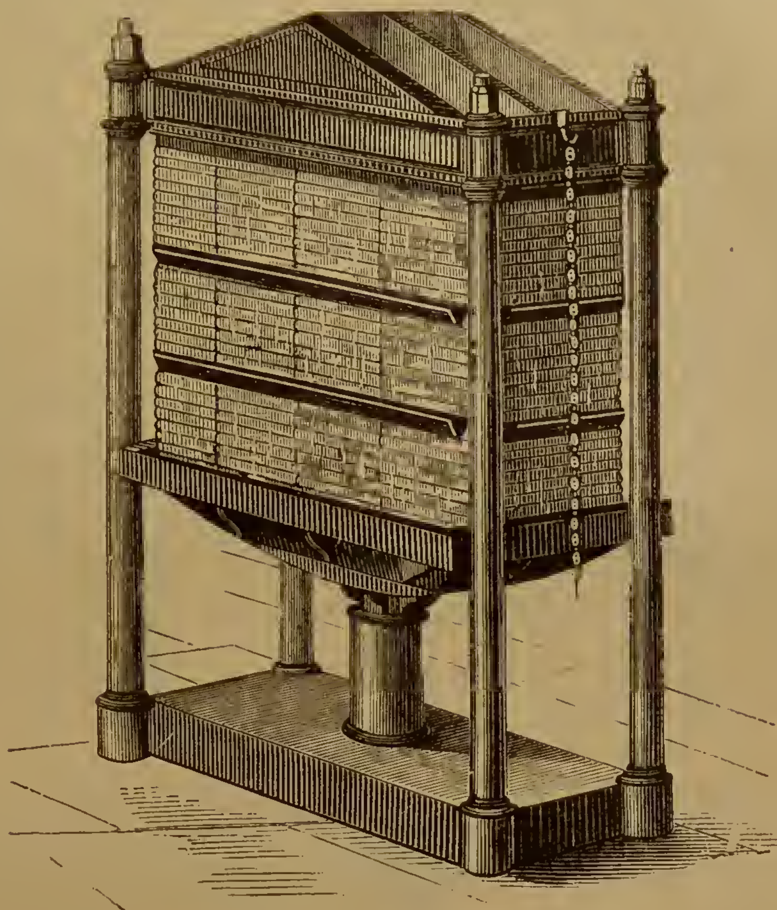


Fig. 77.

chauffe pendant 1 heure à 100° avec de l'acide sulfurique à 3° B. qui achève de les décolorer, on les moule en plaques et on les livre à l'industrie.

SAVONS.

754. — Les sels alcalins des acides gras sont désignés sous le nom de *savons*. On applique encore quelquefois ce nom aux autres sels des mêmes acides gras, bien qu'ils soient insolubles dans l'eau et par suite ne puissent présenter les mêmes applications.

Les savons solubles se divisent en savons durs et savons mous. Les premiers sont obtenus avec la soude et les huiles d'olive, d'arachide, de palme ou de coco. Les seconds sont préparés avec la potasse et les huiles de colza ou de navette.

755. — *Procédé à la grande chaudière*. — Ce procédé est utilisé dans toutes les savonneries importantes, notamment à Marseille.

Ce procédé exige plusieurs lessives de concentrations diffé-

rentes, que l'on prépare de la façon suivante. On pulvérise du carbonate de sodium brut avec un tiers de son poids de chaux éteinte (à 30 p. 100 d'eau). On place ce mélange sur des claies de paille, au fond de réservoirs en tôle, et l'on verse de l'eau de façon qu'elle s'élève un peu au-dessus du mélange. Après quelques heures de contact, on décante le liquide qui est une dissolution de soude marquant environ 20° B. On remplace le liquide par une nouvelle quantité d'eau, et on décante quand cette lessive marque 12° B. Enfin on épuise le résidu par de l'eau et la lessive faible qui s'écoule sert à épuiser un nouveau mélange.

La chaudière dans laquelle s'opère la saponification a la forme d'un cylindre ou d'un tronc de cône renversé à fond hémisphérique en tôle. On y introduit 31 hectolitres de lessive faible, on

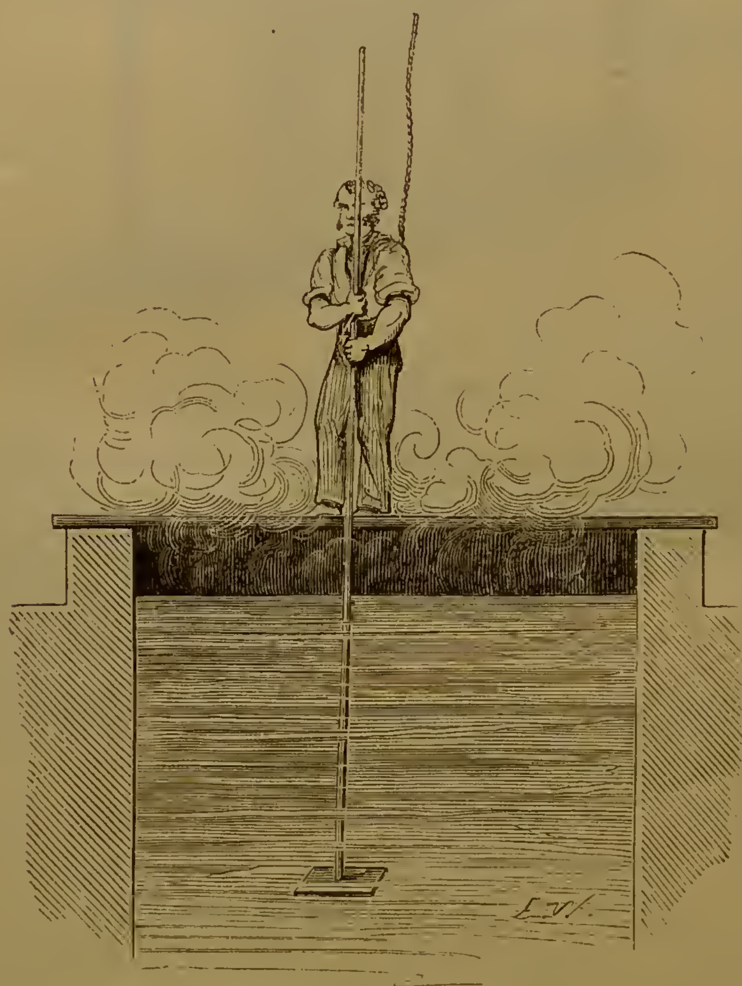


Fig. 78.

porte à l'ébullition, et on y verse 6,000 kilogrammes d'huile en continuant à chauffer et en brassant continuellement la masse. L'huile s'émulsionne peu à peu et finit par acquérir une consistance semi-solide. Lorsque l'on juge que l'*empâtage* est complet,

on précipite le savon en ajoutant d'abord de la lessive forte, puis du sel marin ; on laisse reposer quelque temps ; le savon se rassemble à la surface, on décante alors le liquide aqueux (*relargage*).

Le savon imparfait ainsi obtenu est soumis à la *coction* avec 3.500 kilogrammes de lessive concentrée, jusqu'à ce que le savon se dissolve entièrement dans une petite quantité d'eau chaude. On ajoute alors de nouveau du sel marin qui sépare le savon à l'état insoluble.

Le savon brut est bleu foncé à cause de la présence d'un savon ferrugineux. Pour le convertir en *savon blanc*, on le dissout dans une petite quantité de lessive faible, et on le laisse refroidir lentement. Le savon ferrugineux se rassemble à la partie inférieure et peut être séparé par décantation. On obtient les *savons marbrés* en ajoutant moins de lessive que dans le cas précédent, de façon que le savon ferrugineux reste en partie disséminé dans la masse, celle-ci étant moins fluide.

Les savons préparés par ce procédé contiennent de 15 à 60 p. 100 d'eau.

756. — *Procédé à la petite chaudière*. — Dans ce procédé, la saponification a lieu, non plus par la soude, mais par son carbonate. Le carbonate de sodium brut, purifié par une cristallisation, est dissous dans l'eau et mis à bouillir avec la quantité voulue d'huile. Lorque la coction est terminée et la concentration suffisante, on coule le savon dans des formes où il se solidifie par le refroidissement. Le savon ainsi préparé contient donc toujours un excès d'alcali, et toutes les impuretés contenues dans les matières employées. Il contient de 40 à 75 p. 100 d'eau ; aussi subit-il un retrait considérable en séchant au contact de l'air. En même temps il se couvre d'efflorescences de carbonate de sodium.

Les savons mous sont préparés par ce même procédé, mais en utilisant des lessives de potasse caustique et en prenant les huiles de chenevis, de colza, de navette ou d'œillette. Lorsque l'on prend des huiles jaunes, on les colore en vert en ajoutant un peu d'indigo vers la fin de la cuisson. Les savons faits avec l'huile de chenevis sont colorés en noir par addition d'un peu de sulfate de fer et d'une dissolution de bois de campèche.

FIN

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME TROISIÈME

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE PREMIER

CHAPITRE II

CHAPITRE III

CHAPITRE IV

CHAPITRE V

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.



7837-86. — Corbeil. Imprimerie Crété.



